

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/77056 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/43, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03827 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HT, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. April 2001 (04.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 903.7 11. April 2000 (11.04.2000) DE
100 36 881.6 28. Juli 2000 (28.07.2000) DE
100 36 880.8 28. Juli 2000 (28.07.2000) DE
100 39 025.0 10. August 2000 (10.08.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und.

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECK, Bernd [DE/DE]; Stahlstrasse 11, 68519 Vierheim (DE). BAUMANN, Dieter [DE/DE]; Goethestrasse 5, 69190 Walldorf (DE). HEILEK, Jörg [DE/DE]; Im Schlag 17, 69245 Bammertal (DE). MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82, 76297 Stutensee (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF A CRUDE ACRYLIC ACID MELT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG EINER ROHACRYLSÄURESCHMELZE

WO 01/77056 A1

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the purification of a crude acrylic acid melt, whereby said crude acrylic acid melt is converted into a crude acrylic acid suspension, comprising acrylic acid crystals and residual melt, by the effect of cooling. The acrylic acid crystals in the crude acrylic acid suspension are separated from the remaining residual melt in a wash column. The production of the acrylic acid crystals in the crude acrylic acid suspension occurs in the presence of water. The wash column is a wash column with forced transport of the acrylic acid crystals and the melt from acrylic acid crystals purified in the wash column is used as washing fluid.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwirkung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Restschmelze bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt und die Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne von verbliebener Restschmelze befreit, wobei die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von Wasser erfolgt, die Waschkolonne eine Waschkolonne mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle ist und als Waschflüssigkeit die Schmelze von in der Waschkolonne gereinigten Acrylsäurekristalle verwendet wird.

Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, die, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenes Wasser nicht mit eingerechnet wird,

10

≥ 80 Gew.-% Acrylsäure
und als von Acrylsäure verschiedene Verunreinigungen
wenigstens
≥ 100 Gew.-ppm Essigsäure und
15 ≥ 10 Gew.-ppm Propionsäure

enthält, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwirkung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Restschmelze bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt, wobei der Gewichtsanteil der Acrylsäurekristalle an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen kleiner und der Gewichtsanteil der Restschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen größer ist als der Gewichtsanteil der Rohacrylsäureschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen, von der Rohacrylsäuresuspension gegebenenfalls einen Teil der Restschmelze mechanisch abtrennt und die Acrylsäurekristalle der verbliebenen Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne von verbliebener Restschmelze befreit.

Acrylsäure, entweder für sich oder in Form ihrer Salze oder ihrer Ester, ist insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten für die verschiedensten Anwendungsgebiete (z.B. Klebstoffe, Superabsorber, Bindemittel) von Bedeutung.

Unter anderem ist Arylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein erhältlich. Dabei werden diese Ausgangsgase, in der Regel mit inertem Gasen wie Stickstoff, CO₂ und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure enthaltendes Produktgemisch umgewandelt. Durch Kondensation des Produktgemisches oder durch Aufnahme in ein geeignetes Absorptionsmittel (z.B. Wasser oder ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl) kann eine Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasstrom erzielt werden (vgl. z.B. EP-A 297 445 und DE-PS 2 136 396).

Durch Entfernung des Absorptionsmittels (und gegebenenfalls zuvor erfolgte Desorption von einer geringe Absorptionsmittellöslichkeit aufweisende Verunreinigungen durch Abstreifen, z.B. mit Luft) über extraktive und/oder destillative Trennverfahren (z.B. Entfernung des Absorptionsmittels Wasser durch Destillation, azeotrope Destillation oder extraktive Abtrennung der Säure aus der wäßrigen Lösung und anschließende destillative Entfernung des Extraktionsmittels) und/oder nach Anwendung von sonstigen Trennschritten wird häufig eine Acrylsäure erhalten, die hier als Rohacrylsäure bezeichnet wird.

Diese Rohacrylsäure ist kein reines Produkt. Vielmehr enthält sie ein Spektrum verschiedener, für den gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellungsweg typischer, Verunreinigungen. Diese sind insbesondere Propionsäure, Essigsäure und niedermolekulare Aldehyde (in typischer Weise beträgt der Gesamtgehalt an niedermolekularen Aldehyden in erfundungsgemäß zu behandelnder Rohacrylsäure ≥ 100 Gew.-ppm, bezogen auf das Gewicht von wasserfrei gerechneter Rohacrylsäure; in der Regel liegt der vorgenannte Aldehydgehalt bei Werten ≤ 1 Gew.-%) wie Acrolein, Methacrolein, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Furfurale und Crotonaldehyd. Je nach Herstellungsweg der Rohacrylsäure kann sie als weitere Verunreinigung auch Wasser enthalten. Ein weiterer typischer Bestandteil von Rohacrylsäuren sind Polymerisationsinhibitoren. Diese werden im Verlauf der zur Herstellung von Rohacrylsäure angewandten Trennprozesse zugesetzt, wo sie eine mögliche radikalische Polymerisation der α,β -monoethylenisch ungesättigten Acrylsäure unterdrücken sollen, weshalb sie auch als Prozeßstabilisatoren bezeichnet werden. Eine herausragende Position unter den Acrylsäure-Prozeßstabilisatoren nehmen Dibenzothiazin (PTZ), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl(4-OH-TEMPO) und p-Methoxyphenol (MEHQ) ein, die entweder jeweils für sich oder paarweise oder als Dreiergemisch Bestandteil von Rohacrylsäure sein können. Üblicherweise beträgt die Gesamtmenge an in Rohacrylsäure enthaltenen Polymerisationsinhibitoren, bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure (wobei in der Rohacrylsäure enthaltenes Wasser nicht miteingerechnet wird) 0,1 bis 2 Gew.-%.

Weitere unerwünschte Begleiter von in kondensierter Phase befindlicher Acrylsäure sind die durch Michael-Addition von Acrylsäure an sich selbst sowie an das sich dabei bildende Acrylsäure-Dimere entstehenden Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte). Während diese Verbindungen in frisch erzeugter Rohacrylsäure normalerweise so gut wie nicht enthalten sind (üblicherweise beträgt ihr Gewichtsanteil bezogen auf das wasserfrei gerechnete Gewicht der Rohacrylsäure $< 0,01$ Gew.-%), entstehen sie in selbiger bei län-

gerem sich selbst überlassen. Aus statistischen Gründen ist dabei die Bildung von Diacrylsäure von besonderer Bedeutung, wohingegen die Bildung höherer Acrylsäure-Oligomere (Trimere, Tetramere etc.) nur in einer untergeordneten Menge erfolgt.

5

Die Gesamtmenge an sonstigen in der Rohacrylsäure möglicherweise enthaltenen Nebenkomponenten beträgt auf das wasserfrei gerechnete Gewicht der Rohacrylsäure in der Regel nicht mehr als 10 Gew.-%.

10

Unter Rohacrylsäure soll in dieser Schrift deshalb insbesondere solche Rohacrylsäure verstanden werden, die, bezogen auf ihr wasserfrei gerechnetes Gewicht,

15

≥ 80 Gew.-% Acrylsäure,
≥ 100 Gew.-ppm bis ≤ 15 Gew-% Essigsäure,
≥ 10 Gew.-ppm bis ≤ 5 Gew-% Propionsäure,
bis zu 5 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,
bis zu 3 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und
20 0 bis 5 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)

enthält.

Damit umfaßt der hier verwendete Begriff Rohacrylsäure vor allem 25 auch solche Rohacrylsäure, die, bezogen auf ihr wasserfrei gerechnetes Gewicht,

30

≥ 90 Gew.-% Acrylsäure,
≥ 100 Gew.-ppm bis ≤ 5 Gew-% Essigsäure,
≥ 10 Gew.-ppm bis ≤ 2 Gew-% Propionsäure,
bis zu 2 Gew.-% niedermolekularen Aldehyde,
bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und
0 bis 3 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)

35 enthält.

40

Nicht zuletzt umfaßt der hier verwendete Begriff Rohacrylsäure damit solche Rohacrylsäure, die, bezogen auf ihr wasserfrei gerechnetes Gewicht,

45

≥ 95 Gew.-% Acrylsäure,
≥ 100 Gew.-ppm bis ≤ 3 Gew-% Essigsäure,
≥ 10 Gew.-ppm bis ≤ 2 Gew-% Propionsäure
bis zu 2 Gew.-% niedermolekularen Aldehyde,
bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und
0 bis 2 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)

enthält.

Bezogen auf die in der Rohacrylsäure enthaltene Menge an Acrylsäure enthalten die Rohacrylsäuren häufig kein Wasser, teilweise aber auch bis zu 5 Gew.-% oder bis zu 4 Gew.-% oder bis zu 3 Gew.-% an Wasser.

Von den in den vorgenannten Rohacrylsäuren neben Acrylsäure enthaltenen Bestandteilen erweisen sich die meisten im Rahmen einer Rohacrylsäureverwendung als nachteilig.

Würde eine solche Rohacrylsäure beispielsweise zur Herstellung von Estern aus C₁-C₈-Alkanolen und Acrylsäure verwendet, würden in Nebenreaktionen auch die entsprechenden Essigsäure- und Propionsäureester gebildet, was die Ausbeute an gewünschtem Acrylsäureester, bezogen auf die eingesetzte Menge an Alkanol, mindert. Setzt man die im Beisein der niedermolekularen Aldehyde gebildeten Acrylsäureester zu radikalischen Polymerisationen ein, wirkt sich deren Gehalt an den niedermolekularen Aldehyden in der Regel z.B. insofern nachteilig aus, als sie z.B. die Induktionszeit von Polymerisationsreaktionen, d.h., den Zeitraum zwischen dem Erreichen der Polymerisationstemperatur und dem tatsächlichen Beginn der Polymerisation, beeinflussen. Ferner beeinflussen sie in der Regel den Polymerisationsgrad und können in den Polymerisaten auch Verfärbungen verursachen.

Vorgenannte Nachteile treffen normalerweise auch dann zu, wenn man die Rohacrylsäure unmittelbar als Acrylsäurequelle in Polymerisationen anwendet.

Zur Herstellung von Superabsorbern (= Massen zur Aufnahme von Wasser auf der Grundlage von Polyacrylsäure und deren Salzen) zu verwendende Acrylsäurequellen unterliegen insbesondere dem Erfordernis, möglichst keine Diacrylsäure und möglichst kein Dibenzo-1,4-thiazin enthalten zu dürfen, da beide Bestandteile entweder bei der Superabsorberherstellung (insbesondere Dibenzo-1,4-thiazin stört aufgrund seiner radikalischen Polymerisationen extrem inhibierenden Wirkung bei der Herstellung von Superabsorbern empfindlich) oder beim Superabsorbergebrauch (Superabsorber finden insbesondere im Hygienebereich Verwendung (z.B. Babywindeln); der Abschluß der Superabsorberherstellung besteht in der Regel aus einer Hochtemperaturoberflächenvernetzung; bei den angewandten Vernetzungstemperaturen wird copolymerisierte Diacrylsäure unter Ausbildung von monomerer Acrylsäure wenigstens partiell rückgespalten (inverse Michael-Addition); ein erhöhter

Gehalt an monomerer Acrylsäure ist in diesem Anwendungssektor jedoch nicht tolerabel) unerwünscht sind.

In der Praxis werden zur Weiterreinigung von Rohacrylsäure ins-
5 besondere rektifikative Trennoperationen angewendet (vgl.
z.B. EP-A 722 926) ..

Nachteilig an diesen Trennverfahren ist, daß sie insbesondere zur Abtrennung der ähnlich wie Acrylsäure siedenden Bestandteile
10 (z.B. Propionsäure) einen hohen Energieaufwand erfordern, da entweder unter hohen Rücklaufverhältnissen und/oder mit einer Vielzahl an theoretische Trennstufen aufweisenden Rektifikationskolonnen gearbeitet werden muß. Deshalb wurde z.B. auch schon versucht, durch geeignete Gestaltung des Gasphasenoxidationsverfahrens an Propion- und/oder Essigsäure freie Acrylsäure zu synthetisieren (vgl. z.B. JP-A 11-35519 und EP-A 253409). Darüber hinaus bedingt die thermische Beanspruchung bei rektifikativen Reinigungsverfahren in der Regel unerwünschte radikalische Polymerisation der Acrylsäure.

20 Als Alternative findet in jüngster Vergangenheit zunehmend die Verfahrensweise der Schmelzkristallisation zur Reinherstellung von Acrylsäure Interesse (vgl. z.B. EP-A 616 998). Ganz generell wird dabei die verunreinigte Rohacrylsäure (schmelze) durch Abkühlen partiell erstarrt. Entsprechend dem Phasengleichgewicht weisen die entstehenden Acrylsäurekristalle einen geringeren Verunreinigungsgehalt auf als die zurückbleibende flüssige Restschmelze. Abgeschwächt wird der vorstehend beschriebene, rein thermodynamisch bestimmte Trenneffekt durch Einschluß von Flüssigkeit während des Kristallisierungsvorganges und durch die dem Feststoff nach einer Fest/Flüssig-Trennung noch anhaftende Restschmelze. Für das Erreichen hoher Reinheiten sind daher selbst bei eutektischen Systemen oftmals mehrere aufeinanderfolgende Kristallisierungsstufen erforderlich. D. h., die in einer ersten 30 Kristallisierungsstufe gewonnenen Kristalle werden wieder aufgeschmolzen und einem neuen Kristallisationsschritt unterworfen u.s.w.. Nachteilig an einer solchen taktweisen Verfahrensweise ist, daß in jeder Stufe die Kristallisationswärme beim Ausfrieren ab- und beim anschließenden Aufschmelzen wieder zugeführt werden 40 muß. Dies beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit kristallisativer Trennverfahren. Für eine wirtschaftliche Anwendung von Schmelzkristallisierungsverfahren ist es deshalb von ganz entscheidender Bedeutung, mit möglichst wenigen Kristallisierungsstufen eine möglichst hohe Reinheit der abgetrennten Kristalle zu erzielen.

Zur kristallisativen Reinigung von Rohacrylsäureschmelzen empfiehlt der Stand der Technik überwiegend Schichtkristallisierungsverfahren (vgl. z.B. DE-OS 2 606 364, EP-A 616 998, EP-A 648 520 und EP-A 776875).

5

Bei den Schichtkristallisierungsverfahren wird das Kristallisat in Form zusammenhängender, fest anhaftender Schichten ausgefroren. Die Fest/Flüssig-Trennung erfolgt durch einfaches Abfließen lassen der Restschmelze. Anschließend wird das gereinigte
10 Kristallisat aufgeschmolzen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen "statischen" und "dynamischen" Schichtkristallisierungsverfahren.

Bei den statischen Verfahren wird die zu reinigende Rohacrylsäure-
15 reschmelze z.B. in Rohrbündel- oder modifizierte Plattenwärmeaus-
tauscher eingefüllt und anschließend durch langsame Temperatur-
senkung auf der Sekundärseite teilweise erstarrt. Nach dem Aus-
frieren wird die Restschmelze abgelassen und durch langsame Tem-
perturerhöhung anschließend zunächst stärker, später weniger
20 stark verunreinigte Fraktionen aus der Kristallschicht abge-
schmolzen, bis schließlich Produkt mit hoher Reinheit abgeschmol-
zen wird. Dieser Vorgang wird in der Literatur mit Schwitzen
bezeichnet. Statische Kristallisierungsverfahren erzielen bei Roh-
acrylsäuren zwar in einer Kristallisierungsstufe eine signifikante
25 Reinigungswirkung. Von Nachteil ist jedoch die bei statischen
Kristallisierungsverfahren üblicherweise geringe Raum-Zeit-Aus-
beute, da bei statischen Schmelzkristallisationen der Wärme- und
Stofftransport zu den Abscheideflächen nur durch freie Konvektion
erfolgt.

30

Kennzeichnend für die dynamische Schichtkristallisation von Roh-
acrylsäureschmelzen ist eine erzwungene Konvektion der Rohacryl-
säureschmelze. Diese kann durch Umpumpen der Rohacrylsäure-
schmelze durch volldurchströmte Rohre (z.B. DE-OS 2 606 364),
35 durch Aufgabe der Rohacrylsäureschmelze als Rieselfilm (z.B.
EP-A 616 998) oder durch Einleiten von Inertgas in ein mit
Schmelze gefülltes Rohr oder durch Pulsieren erfolgen.

Nachteilig an einer dynamischen Schichtkristallisationsreinigung
40 von Rohacrylsäureschmelzen ist, daß die Reinigungswirkung inner-
halb einer Kristallisierungsstufe bei erhöhten Verunreinigungsge-
halten der Rohacrylsäureschmelze nicht zu befriedigen vermag,
weshalb die EP-A 616 998 zur Reinigung von Rohacrylsäureschmelzen
die Anwendung einer Kombination von statischer und dynamischer
45 Schichtkristallisation empfiehlt. Nachteilig an dieser
Verfahrensweise ist jedoch, daß sie in notwendiger Weise mehrerer
Kristallisierungsstufen bedarf. Eine gewisse Verbesserung kann

zwar durch Anwendung der in der DE-A 3 708 709 empfohlenen Waschung der abgeschiedenen Kristallschichten mit reineren Schmelzfaktionen bewirkt werden. Aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche der abgeschiedenen Schichten vermag der Wascheffekt 5 jedoch nicht in vollem Umfang zu befriedigen.

Die EP-A 616 998 bezieht zur kristallisativen Reinigung von Rohacrylsäureschmelze zwar die Möglichkeit einer Suspensionskristallisation mit ein, eine Waschung der abgetrennten Suspensionskristalle 10 von anhaftender Restschmelze wird jedoch nicht in Betracht gezogen. Statt dessen wird eine Kombination mit statischen Kristallisationsstufen empfohlen, was wegen der damit in notwendiger Weise einhergehenden Mehrstufigkeit der Verfahrensweise nicht zu befriedigen vermag.

Bei den Suspensionskristallisationsverfahren wird in der Regel 15 durch Kühlung der die Verunreinigungen enthaltenden Ausgangsschmelze eine Kristallsuspension erzeugt, die aus einen geringeren Verunreinigungsgehalt aufweisenden Kristallen und einen höheren Verunreinigungsgehalt aufweisender Restschmelze besteht. Dabei können die Feststoffkristalle unmittelbar in Suspension befindlich wachsen oder sich als Schicht auf einer gekühlten Wand abscheiden, von der sie anschließend abgekratzt und in der Restschmelze resuspendiert werden. D.h., die Feststoffbildung kann in 20 gekühlten Rührkesseln, in Kratzkühlern oder in Scheibenkristallatoren durchgeführt werden, wie sie z.B. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr.2, S.91-102 beschrieben sind.

Die anschließend erforderliche Abtrennung der Restschmelze vom 25 Kristallisat kann zunächst rein mechanisch durch Abpressen, Filtrieren und/oder Zentrifugieren erfolgen (vgl. z.B. Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr.2, S.91-102).

Nachteilig an einer solchen Verfahrensweise mit rein mechanischer 30 Trennung von Kristallisat und Restschmelze ist, daß aufgrund der am Kristallisat haftend verbleibenden Restschmelze die in einem Trennschritt erzielbare Reinigungswirkung im Fall von Rohacrylsäureschmelzen nicht zu befriedigen vermag.

In der älteren Anmeldung DE-A 19926082 wird daher empfohlen, das 35 mechanisch abgetrennte Acrylsäuresuspensionskristallisat nachträglich zusätzlich mit einer Acrylsäure enthaltenden Waschflüssigkeit zu waschen, wobei als Waschflüssigkeit vorzugsweise eine Acrylsäureschmelze verwendet wird, deren Gewichtsanteil an 40 von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen geringer als der

entsprechende Verunreinigungsgehalt das zu waschenden, mechanisch abgetrennten Suspensionskristallisates ist.

Nachteilig an der in der DE-A 19926082 angewandten Waschweise 5 ist, daß ihre Reinigungswirkung nicht in vollem Umfang zu befriedigen vermag. Dies ist vermutlich insbesondere darauf zurückzuführen, daß der erwirkte Kontakt zwischen zu waschenden Kristallen und Waschflüssigkeit nicht voll zu befriedigen vermag.

10 Es ist nun allgemein bekannt, daß bei einem Suspensionskristallisatbrei eine Trennung von Suspensionskristallisat und Restschmelze auch entweder ausschließlich oder nach einer mechanisch erfolgten Teilabtrennung (insbesondere vorab einer Anwendung einer mechanischen Waschkolonne) von Restschmelze mittels einer 15 geeigneten Waschflüssigkeit in einer sogenannten Waschkolonne vorgenommen werden kann, in der die Waschflüssigkeit zu den Suspensionskristallen im Gegenstrom geführt wird.

Prinzipiell unterscheidet man (vgl. Fig. 1 bis 4) die Waschkolontypen in solche mit erzwungenem Transport des Suspensionskristallbetts und solche mit einem Schwerkraft-Transport der Suspensionskristalle (eine ausführliche Beschreibung der unterschiedlichen Waschkolontypen findet sich u.a. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 291-102, in Chemical Engineering Science 25 Bd. 50, Nr. 17, S. 2712 bis 2729, 1995, Elsevier Science Ltd., in Applied Thermal Engineering Bd. 17, Nr. 8-10, S. 879-888, 1997, Verlag Elsevier Science Ltd. und den in den vorgenannten Literaturstellen aufgeführten Literaturzitaten). Bei Waschkolonnen mit erzwungenem Transport des Suspensionskristallbetts wird wenigstens 30 eine von der Gravitation verschiedene in die Transportrichtung wirkende Kraft zum Transport des Suspensionskristallbetts angewendet.

Innerhalb der Waschkolonne werden die Suspensionskristalle entweder von oben nach unten oder von unten nach oben transportiert. Die Waschflüssigkeit wird in der Waschkolonne im Gegenstrom zu den Suspensionskristallen geführt. In den älteren Schriften DE-A 19626839, DE-A 19740252, DE-A 19829477, DE-A 19832962, DE-A 19833049 und DE-A 19838845 wird als zu verwendende Waschflüssigkeit für Rohacrylsäuresuspensionen u.a. Wasser oder wässrige Acrylsäure empfohlen. Nachteilig an diesen Waschflüssigkeiten ist jedoch, daß einerseits ihre Reinigungswirkung nicht voll zu befriedigen vermag und sie andererseits erhebliche Acrylsäureverluste bedingen.

Alternativ zur vorgenannten Verfahrensweise kann man auch die am Ende ihrer Transportstrecke in der Waschkolonne gereinigt ankommenden Suspensionskristalle aufschmelzen (am gegenüberliegenden Teil der Waschkolonne wird in der Regel die Mutterlauge entnommen), nur eine Teilmenge der dadurch anfallenden gereinigten Schmelze entnehmen und die Restmenge der gereinigten Schmelze als Waschsenschmelze in der bzw. in die Waschkolonne rückführen und zwar im Gegenstrom zu den der Waschkolonne zugeführten Suspensionskristallen (in dieser Schrift sollen solchermaßen betriebene Wasch-
10 kolonnen im engeren Sinn als Waschsenschmelze- Waschkolonnen bezeichnet werden). Dabei kann es je nach materieller Beschaffenheit der in der Waschkolonne zu behandelnden Kristallsuspension entweder aufgrund aller oder aber nur aufgrund einiger der verschiedenen nachfolgend aufgelisteten Mechanismen zu einer Reini-
15 gungswirkung kommen:

- Verdrängen der Restschmelze (Mutterlauge) durch die Waschsenschmelze,
- 20 - Abwaschen der an den Suspensionskristallen anhaftenden Schicht Restschmelze durch die Waschsenschmelze,
- Diffusionswäsche von wenig/nicht durchströmten Bereichen zwischen (z.B. großflächig aufeinanderliegenden) Suspensionskristallen mit Waschsenschmelze,
- 25 - Auskristallisieren der in die Waschkolonne rückgeföhrten Waschsenschmelze an den im Gegenstrom geföhrten Suspensionskristallen,
- 30 - Schwitzen der Suspensionskristalle im Kontakt mit der Waschsenschmelze,
- adiabatisches Umkristallisieren der Suspensionskristalle im Kontakt mit der Waschsenschmelze.

Die letzten drei der vorgenannten Reinigungsmechanismen sollen hier als "Extrareinigungsmechanismen" bezeichnet werden.

40 Gemäß Chemical Engineering Science Bd.50, Nr.17, S.2717-2729, 1995, Elsevier Science Ltd. hängt der Beitrag der individuellen Reinigungsmechanismen u.a. von der Kontaktzeit zwischen den Suspensionskristallen und der Waschsenschmelze sowie von der Morphologie und Zusammensetzung der Suspensionskristalle ab.
45 Prinzipiell kann keiner der vorgenannten Reinigungsmechanismen ausgeschlossen werden, weil die Schmelztemperatur der gereinigten Kristalle infolge der geringeren Schmelzpunkterniedrigung durch

Verunreinigungen höher liegt als die Temperatur der noch nicht "gewaschenen" Kristalle, die im wesentlichen der Gleichgewichtstemperatur der Rohacrylsäuresuspension entspricht.

- 5 Bei Schwerkraft-Waschsäure-Waschkolonnen erfolgt der Transport der Suspensionskristalle längs der Waschkolonne durch die Schwerkraft gegen die eine geringere Massendichte aufweisende und deshalb spezifisch leichtere (und daher in der Waschkolonne aufsteigende) Waschsäure. Ein sich langsam drehender Rührer
- 10 (üblicherweise < 0,035 Umdrehungen je Sekunde) erstreckt sich häufig über die gesamte Schwerkraft-Waschsäure-Waschkolonne und dient dazu, Agglomeration und/oder Kanalbildung im sich abwärts bewegenden Kristallbett zu verhindern. Die Verweilzeit der Suspensionskristalle in einer Schwerkraft-Waschsäure-Wasch-
- 15 kolonne beträgt ≥ 1 h (der Unterschied in der Massendichte zwischen flüssiger und fester Phase ist in der Regel $\leq 15\%$). Ferner beträgt der geringste Porositätsgrad innerhalb des Kristallbetts in einer Schwerkraft-Waschsäure-Waschkolonne normalerweise $> 0,45$, oft $\leq 0,65$. Die Mutterlauge verlässt die Schwerkraft-
- 20 Waschsäure-Waschkolonne normalerweise über einen Überlauf. Der Vorteil einer Schwerkraft-Waschsäure-Waschkolonne besteht darin, daß ihre langen Verweilzeiten der Kristalle im besonderen Umfang die Extrareinigungsmechanismen zur Anwendung bringen. Ein Schwachpunkt der Schwerkraft-Waschsäure-Waschkolonne besteht
- 25 gemäß Applied Thermal Engineering Bd.17, Nr.8-10, S.879-888, 1997, Elsevier Science Ltd. im Bedarf relativ großer Kristalle.

Bei Waschsäure-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport des Suspensionskristallbetts unterscheidet man z.B. Druckkolonnen (auch Hydraulikkolonnen genannt), bei denen der Transport der Kristalle und der Waschsäure z.B. durch Pumpen und/oder hydrostatische Höhe von außen bewirkt und die Mutterlauge in der Regel über Filter aus der Waschkolonne gepreßt wird (jenseits der Filter kann Normaldruck, Unterdruck oder überatmosphärischer Druck herrschen), von mechanischen Kolonnen mit mechanischen Zwangsfördereinrichtungen für das Kristallbett wie speziellen Stempelpressen, Rührern, Schnecken, Wendeln oder Spiralen. Mechanische Waschsäure-Waschkolonnen eignen sich insbesondere für die Reinigung von an Restsäure armen Kristallsuspensionen. Die Mutterlauge wird in mechanischen Waschsäure - Waschkolonnen in der Regel ebenfalls über Filter entnommen, die sich entweder hinter oder in der mechanischen Zwangsfördereinrichtung befinden.

Waschsäure-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport des Kristallbetts sind durch sehr viel kürzere Verweilzeiten der Kristalle in der Waschkolonne als im Fall einer Schwerkraft-Waschsäure-Waschkolonne gekennzeichnet. Sie beträgt ≤ 30 min. und

11

liegt in der Regel bei 10 bis 15 min., häufig bei 2 bis 8 min. Ferner beträgt der geringste Porositätsgrad (= Porenvolumen/Gesamtvolumen) innerhalb des Kristallbetts einer Waschschmelze-Waschkolonne mit erzwungenem Transport normalerweise $\leq 0,45$. Gemäß 5 Chemical Engineering Science Bd. 50, Nr. 17, S. 2717-2729, 1995, Elserier Science Ltd. sind in Waschschmelze-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport die Verweilzeiten der Kristalle zu kurz, um die Extra-Reinigungsmechanismen mit signifikanter Wahrscheinlichkeit eintreten zu lassen.

10

Aus der JP-A 7-82210 ist ein Verfahren zur kristallisativen Reinigung von Rohacrylsäure bekannt, bei der zunächst aus der Rohacrylsäureschmelze im Beisein von Wasser durch Einwirkung von Kälte eine Rohacrylsäuresuspension erzeugt wird, wobei das Bei- 15 sein von Wasser den Zweck verfolgt, die erforderliche Kälte durch Verdampfungskühlung zu erzeugen. Lediglich beiläufig wird in der JP-A 7-82210 bemerkt, daß das Beisein des Wassers die Ausbildung der Acrylsäurekristalle dahingehend beeinflußt, daß besonders große Kristalle erwachsen.

20

Abschließend erfolgt in der JP-A 7-82210 eine Reinigungsbehandlung der erzeugten Rohacrylsäuresuspension mittels einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonne. Die in der JP-A 7-82210 mit einer Reinigungsstufe erzielte Reinigungswirkung vermag zwar zu 25 befriedigen, nicht jedoch die erzielte Raum-Zeit-Ausbeute. Vermerkt wurde in der JP-A 7-82210 auch, daß sich das Beisein des Wassers bei der Erzeugung der Rohacrylsäuresuspension auf die Reinheit der in der Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonne gewaschenen Acrylsäurekristalle vorteilhaft auswirkt. Die Anwendung 30 einer Schwerkraft-Waschschmelze-Waschkolonne wird auch in der EP-A 730893 empfohlen.

Die WO 99/06348 empfiehlt für eine befriedigende kristallisative Reinigung von Rohacrylsäure in einer Reinigungsstufe (ins- 35 besondere für eine befriedigende Abtrennung der Verunreinigungen Propionsäure und/oder Essigsäure) der Rohacrylsäure zunächst eine polare organische Substanz zuzusetzen, anschließend durch Einwirkung von Kälte eine Acrylsäuresuspension zu erzeugen und diese in einer mechanischen Waschschmelze-Waschkolonne zu waschen.

40

Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist es, daß sie des Zusatzes eines polaren organischen Lösungsmittels zur Rohacrylsäure bedarf.

45 Aus einem Aufsatz von M. Nienoord, G.J. Arkenbout und D. Verdoes über "Experiences with the TNO-Hydraulic Wash Column" auf dem 4. BIWIC 94/Bremen International Workshop for Industrial Crystalli-

zation, Bremen, 8th - 9th September 1994 at the University Bremen, Ed.: J. Ulrich, ist bekannt, daß hydraulische Waschschmelze-Waschkolonnen prinzipiell zur Reinigung von Acrylsäuresuspensionen geeignet sind. Über die Zusammensetzung der Acrylsäuresuspension sowie über deren Herstellung enthält das vorgenannte Literaturzitat jedoch keine Angaben.

Angesichts des vorgenannten Standes der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren 10 zur Reinigung von Rohacrylsäureschmelzen zur Verfügung zu stellen, das einerseits bereits in einer Reinigungsstufe Acrylsäuren in erhöhter Reinheit und mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute zur Verfügung zu stellen vermag und andererseits insbesondere für eine befriedigende Abtrennung von Propion- und/oder Essigsäure keines 15 Vorabzusatzes eines polaren organischen Lösungsmittels zur Rohacrylsäure bedarf.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, die, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenes Wasser nicht mit eingerechnet wird,

≥ 80 Gew.-% Acrylsäure
und als von Acrylsäure verschiedene Verunreinigungen wenigstens
25 ≥ 100 Gew.-ppm Essigsäure und
≥ 10 Gew.-ppm Propionsäure

enthält, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwirkung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Restschmelze 30 bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt, wobei der Gewichtsanteil der Acrylsäurekristalle an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen kleiner und der Gewichtsanteil der Restschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen größer ist als der Gewichtsanteil der Rohacrylsäureschmelze an von Acrylsäure 35 verschiedenen Verunreinigungen, von der Rohacrylsäuresuspension gegebenenfalls einen Teil der Restschmelze mechanisch abtrennt und die Acrylsäurekristalle der verbliebenen Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne von verbleibender Restschmelze befreit, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

40 a) die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,20 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt,

b) die Waschkolonne eine Waschkolonne mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle ist und
c) als Waschflüssigkeit die Schmelze von in der Waschkolonne
5 gereinigten Acrylsäurekristallen verwendet wird.

Grundsätzlich ist das erfindungsgemäße Verfahren für alle in dieser Schrift genannten Rohacrylsäuren geeignet.

10 Dabei kann in allen Fällen die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,20 bis 10 Gew.-%, oder von 0,40 bis 8 Gew.-%, oder von 0,60 bis 5 Gew.-%, oder von 0,60 bis 3 Gew.-%, oder von 0,60 bis 2 Gew.-%, oder von 0,75 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäure ent-
15 haltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgen.

Dabei kann die Rohacrylsäure bewußt so hergestellt worden sein, daß sie diese Wassermenge bereits herstellungsbedingt enthält. Üblicherweise ist Rohacrylsäure herstellungsbedingt jedoch im
20 wesentlichen oder vollständig frei an Wasser. In diesen Fällen, oder in Fällen, in denen die herstellungsbedingt in der Rohacrylsäure enthaltene Wassermenge nicht zu befriedigen vermag, kann erfindungsgemäß vor Herstellung der Rohacrylsäuresuspension durch Zusatz von Wasser selbstredend auf den gewünschten Wassergehalt
25 ergänzt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß erforderlichen Rohacrylsäuresuspension können die Feststoffkristalle unmittelbar in Suspension befindlich erzeugt werden. Selbstverständlich können
30 sie aber auch als Schicht auf einer gekühlten Wand abgeschieden werden, von der sie anschließend abgekratzt und in der Restschmelze resuspendiert werden.

D.h., die Feststoffbildung kann erfindungsgemäß in gekühlten Rührkesseln, in Kratzkühlern oder in Scheibenkristallisatoren durchgeführt werden, wie sie z.B. in Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 2, S. 91 - 102, beschrieben sind.

Ganz generell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Rohacrylsäuresuspension alle Suspensionskristallisatoren in Betracht, die in den in dieser Schrift als Stand der Technik aufgeführten Schriften genannt sind.

Insbesondere können als Suspensionskristallisatoren die nachfolgenden Suspensionskristallisatoren der nachfolgenden Firmen eingesetzt werden:

Suspensionskristallisator	Firma
Kühlscheibenkristallisator	Goudsche Maschinenfabrik BV, (NL)
Kühlschabkristallisator	Richard M. Armstrong (Schottland)
5 Zwangsumlaufkristallisator mit außenliegendem Wärmeüberträger	Swenson, Messo Chemietechnik (DE u. SE)

Die Suspensionskristallisatoren können sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom von Kältemittel und Rohacrylsäure betrieben
10 werden. Das letztere ist der Regelfall.

In der Regel weisen die Acrylsäurekristalle der erfindungsgemäß zu erzeugenden Rohacrylsäuresuspension eine quaderförmige Geometrie auf. Die Verhältnisse der Abmessungen der vorgenannten geometrischen Körper sind dabei häufig wie folgt: L(Länge) : B (Breite) : H (Höhe) = 1 bis 5 : 1 : 1. Die Länge L liegt häufig bei 10 bis 100 µm, vielfach bei 100 bis 800, beziehungsweise bis 400 µm.

20 Auf dem Weg vom Kristallisator in die Waschkolonne ist es im Normalfall zweckmäßig, die Kristallsuspension zu homogenisieren (z.B. durch Rühren und/oder geeignete Pumpen).

Als erfindungsgemäß geeignete Waschsäure-Waschkolonnen können sowohl Hydraulische Waschkolonnen (z.B. jene des Instituts TNO in Apeldoorn, Niederlande (vgl. Applied Thermal Engineering Bd. 17, Nr. 8-10, S. 879-888, 1997, oder Chemical Engineering Science Bd. 50, Nr. 17, S. 2717-2729, 1995, Elsevier Science Ltd., oder 4. BIWIC 94/Bremen International Workshop for Industrial Crystallization, Bremen, 8th-9th September 1994 at the University Bremen, Ed.: J. Ulrich, oder Trans. I. Chem. E, Vol. 72, Part A, Sept. 1994, S. 695 bis 702 und Applied Thermal Engineering Vol. 17, Nos. 8-10, S. 879-888, 1997, Elsevier Science Ltd.)) als auch Mechanische Waschkolonnen (z.B. jene der Fa. Niro, Process Technology B.V., Hertogenbosch, Niederlande) verwendet werden.

Ganz generell können erfindungsgemäß alle jene Waschsäure-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport der Acrylsäurekristalle verwendet werden, die in den in dieser Schrift als Stand der Technik zitierten Schriften genannt sind. Beispielhaft genannt seien die Schriften Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) Nr. 2, S. 91-102 und Chem.-Ing.-Techn. 63 (1991), Nr. 9, S. 881-891 sowie die WO 99/6348.

45 Erfindungsgemäß günstig sind vor allem auch jene Waschsäure-Waschkolonnen mit erzwungenem Transport, die in Patenten von TNO bzw. Niro oder anderen Firmen beschrieben sind (vgl. z.B.

EP-A 97405, US-A 4735781, WO 00/24491, EP-A 920894, EP-A 398437, EP-A 373720, EP-A 193226, EP-A 191194, WO 98/27240, EP-A 305 316 und US-A 4787985). Dabei ist es erfindungsgemäß unbeachtlich, daß die TNO- und Niro-Systeme häufig primär auf den Entzug von Wasser aus Lebensmittel-Flüssigkeiten oder auf Extraktionen ausgerichtet sind.

Die erfindungsgemäß zu erzeugende Rohacrylsäuresuspension kann mit einem Acrylsäurekristallgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Rohacrylsäuresuspension, von 10 bis 80 Gew.-%, häufig 20 bis 60 Gew.-% und vielfach 30 bis 50 Gew.-% erzeugt werden.

Die so erzeugten Rohacrylsäuresuspensionen können entweder als solche oder erst nachdem man einen Teil der in ihnen enthaltenen Restschmelze mechanisch entfernt hat, dem erfindungsgemäß Waschkolonnenverfahren unterworfen werden. Geeignete Mittel zur mechanischen Separation der Kristallphase sind Pressen, Siebe, Zentrifugen und Filter. Beispielsweise können Bandfilter, Trommelfilter, Seiherschnecken und Bogensiebe angewendet werden. Selbstverständlich eignen sich auch Dekantier- und Sedimentationstechniken. Häufig erfolgt die mechanische Separation der Kristallphase aus der Rohacrylsäuresuspension erfindungsgemäß derart, daß die Kristallphase noch tropfnaß mit Restschmelze behaftet ist. Dabei kann die von der Rohacrylsäuresuspension separierte Acrylsäurekristallphase noch 5 bis 30, beziehungsweise bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Acrylsäurekristallphase und Restschmelze, an Restschmelze enthalten. Zur erfindungsgemäß Weiterreinigung solcher tropfnassen Acrylsäurekristallphasen eignen sich insbesondere mechanische Waschschmelze-Waschkolonnen.

Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß es zur Erzielung einer befriedigenden Reinigungswirkung nicht erforderlich ist, eine wie vorstehend mechanisch abgetrennte Kristallphase vor ihrer Weiterreinigung in einer Waschsäurekristallphase-Waschkolonne mit erzwungenem Transport einer Resuspendierung zu unterwerfen, wie es beispielsweise die WO 98/25889 empfiehlt. Selbstverständlich könnte eine solche Resuspendierung aber vor der Anwendung des erfindungsgemäß Waschkolonnenreinigungsschrittes durchgeführt werden.

Häufig wird der erfindungsgemäß Waschsäurekristallphase-Waschkolonnen-Reinigungsschritt so durchgeführt, daß die Differenz zwischen der Temperatur der der Waschkolonne zugeführten Rohacrylsäuresuspension und der in die Waschkolonne rückgeförderten Waschsäurekristallphase (die sogenannte Differenztemperatur) 2 bis 15°C, häufig 2 bis 10°C oder 2 bis 4°C beträgt.

Erfindungsgemäß überrascht, daß trotz der sehr viel geringeren Verweilzeit der Acrylsäurekristalle von häufig 5 bis 25, oft 10 bis 15 und vielfach 12 bis 14, beziehungsweise 2 bis 8 Minuten in den erfundungsgemäß anzuwendenden Waschsenschmelze-Waschkolonnen mit Zwangstransport eine Reinigungswirkung erzielt wird, die jener in einer Schwerkraft-Waschsenschmelze-Waschkolonne gleichkommt. Dies wird auf die besondere Kristallbeschaffenheit der Acrylsäurekristalle zurückgeführt, die diese aufgrund ihrer Erzeugung im Beisein von Wasser aufweisen. Darüber hinaus scheint gereinigte Acrylsäure aus solchen Kristallen insbesondere die darin eingeschlossene Essig- und/oder Propionsäure auf besondere und besonders wirksame Weise geradezu herauszuextrahieren, was für den ausgezeichneten Erfolg der erfundungsgemäßen Verfahrensweise gleichfalls ursächlich sein dürfte. Das erfundungsgemäße Verfahren besticht auch dadurch, daß es in hervorragender Weise die niedermolekularen Aldehyde wie Furfurale aus der Rohacrylsäure abzutrennen vermag.

Erfindungsgemäß von Bedeutung ist, daß das erfundungsgemäße Verfahren vorab der Herstellung der Rohacrylsäure keines Zusatzes einer polaren organischen Substanz zur Rohacrylsäure bedarf, wie es die WO 99/06348 als zwingend erforderlich erachtet.

Selbstverständlich kann die erfundungsgemäße Verfahrensweise aber auch mit der Verfahrensweise der WO 99/6348 kombiniert angewendet werden. In diesem Fall erfolgt die Herstellung der Rohacrylsäuresuspension sowohl im Beisein von Wasser als auch nach Zusatz einer polaren organischen Flüssigkeit zur zu reinigenden Rohacrylsäure.

Natürlich kann das erfundungsgemäße Verfahren auch so durchgeführt werden, daß die erfundungsgemäß zu waschende Rohacrylsäuresuspension das Ergebnis einer fraktionierten Kristallisation, z.B. einer fraktionierten Suspensionskristallisation, ist. Erfundungsgemäß wesentlich ist aber, daß eine solche Fraktionierung für einen guten Reinigungserfolg nicht unabdingbar ist.

Selbstverständlich kann die erfundungsgemäß erforderliche Kristallisation durch indirekte Kühlung, z.B. Mantelkühlung und/oder durch direkte Kühlung (z.B. Verwendung eines Kühlmittels wie CO₂ und/oder Propan und/oder Verdampfen von Wasser) bewirkt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, das erfundungsgemäße Verfahren auf eine Rohacrylsäure anzuwenden, die nach der in der DE-A 19909923 offenbarten Verfahrensweise erzeugt wird.

Natürlich kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise auch mehrfach nacheinander angewendet werden. Auch ist es möglich, die beim erfindungsgemäßen Verfahren der Waschkolonne entnommene Restschmelze (Mutterlauge) in den Prozeß der Rohacrylsäureherstellung, z.B. in die Kolonne der fraktionierten Kondensation des Reaktionsgasgemisches der Gasphasenoxidation, rückzuführen, wie es in der Literatur verschiedentlich empfohlen wird.

Beispielsweise kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise wie folgt in die in den Schriften DE-A 19909923, DE-A 19924533, DE-A 19924532, DE-A 19833049, DE-A 19740253, DE-A 19740252 sowie insbesonder DE-A 19627847 veröffentlichtem Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure integriert werden (die schematische Integration zeigt die dieser Schrift beiliegender Figur 5, auf die sich die nachfolgenden Adressen beziehen).

Danach wird in einer Oxidationszone Propen oder Propan einer heterogen katalytischen Gasphasenoxidation mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur zu Acrylsäure unterworfen (z.B. werden Propen (8) und Luftsauerstoff (9, 10) in acrylsäurearmes Reaktionskreisgas (11) eingespeist und das Propen in zwei aufeinanderfolgenden Oxidationsstufen (1, 2) an Mo, Bi und Fe (erste Stufe) und an Mo sowie V (zweite Stufe) enthaltenden Multimetall-oxidmassen in der Gasphase bei erhöhter Temperatur heterogen katalytisch zu Acrylsäure oxidiert).

Das aus der Oxidationszone kommende, an Acrylsäure angereicherte Reaktionsgas (12) wird (z.B. in einer mehrstufigen Kondensationskolonne (3)) einer fraktionierten Kondensation unterzogen (die Kolonne wird in der Regel adiabat betrieben), bei der eine an Acrylsäure reiche (in typischer Weise 0,2 bis 10 Gew.-% Wasser (bezogen auf enthaltene Acrylsäure) enthaltende) Flüssigfraktion entsteht. Die Einstellung des Wassergehaltes der Rohacrylsäure kann z.B. dadurch erfolgen, daß man vom am Kopf der Kondensationskolonne gewonnenen Sauerwasser innerhalb und/oder außerhalb der Kondensationskolonne zum Entnahmefeld der Rohacrylsäure rückführt.

Diese Rohacrylsäure (15) wird (z.B. über einen Seitenabzug der Kondensationskolonne) entnommen und zur weiteren Reinigung (vorzugsweise ohne vorherigen Zusatz von Fremdstoffen) einer Suspensionskristallisierungsreinigungsstufe zur weiteren Reinigung zugeführt. Von dem am Kopf der Kondensationskolonne austretenden acrylsäurearmen Gasstrom wird ein Abgasstrom (13) abgetrennt, der neben Luftbestandteilen im wesentlichen Wasser und andere Leicht-

sieder enthält. Aus dem Sumpf der Kondensationskolonne wird eine schwersiedereiche Flüssigfraktion (14) abgeführt.

Abgasstrom und Schwersiederfraktion können wie in den vorstehend
5 angeführten Schriften beschrieben weiterbehandelt werden. Im Kri-
stallisator (4) werden aus der vorzugsweise vorgekühlten Roha-
crylsäure (16) durch Wärmeentzug Acrylsäurekristalle abgeschieden
und so eine Suspension erzeugt, die z.B. 20 bis 40 % ihres Ge-
wichtes an Acrylsäurekristallen in verbliebener Mutterlauge ent-
10 hält.

Diese Suspension (17) wird in unveränderter Form vorzugsweise als solche der relevanten Waschschmelz - Waschkolonne zugeführt, in der durch Filtration und Gegenstromwäsche eine im wesentlichen 15 vollständige Trennung der Acrylsäurekristalle von ihrer Mutterlauge durchgeführt wird.

Die gewaschenen Acrylsäurekristalle werden in einem Schmelzkreislauf (19) aufgeschmolzen. Ein Teil (im Fall einer hydraulischen Waschkolonne in typischer Weise 20 bis 30 Gew.-%) dieser Schmelze wird in der Waschkolonne als Waschmittel für die Gegenstromwäsche verwendet und verlässt in ungünstigen Fällen die Waschkolonne gemeinsam mit der Mutterlauge (18). Der andere Teil der Schmelze wird als vergleichsweise reine Acrylsäure entnommen.

25 Die Vorkühlung der Rohacrylsäure (15) erfolgt zweckmäßig auf indirektem Weg in den Wärmeübertragern (6) und (7). Die dabei abgeführt Wärme wird in vorteilhafter Weise genutzt, um die Acrylsäurekristalle im Schmelzkreis (19, 6) aufzuschmelzen und zweckmäßigerweise in die Kondensationskolonne (3) rückgeführte Mutterlauge (18) vorzuwärmten.
30

Für die wie beschrieben ein- und austretenden Ströme sind die nachfolgenden Zusammensetzungen typisch:

35	Rohacrylsäure (15/16) :	97,2 Gew.-% Acrylsäure 4000 Gew.ppm Essigsäure 619 Gew.ppm Propionsäure 5000 Gew.ppm Furfural
40		703 Gew.ppm Benzaldehyd 1500 Gew.ppm Maleinsäurea 200 Gew.ppm Phenothiazin

45 Mutterlauge (18): 96,4 Gew.-% Acrylsäure
6000 Gew.ppm Essigsäure
744 Gew.ppm Propionsäure

19

7000 Gew.ppm Furfural
925 Gew.ppm Benzaldehyd
2000 Gew.ppm Maleinsäureanhydrid
263 Gew.ppm Phenothiazin
5 1,9 Gew.-% Wasser

Gereinigte Acrylsäure: 99,7 Gew.-% Acrylsäure
1030 Gew.ppm Essigsäure
225 Gew.ppm Propionsäure
10 7 Gew.ppm Furfural
1 Gew.ppm Benzaldehyd
2 Gew.ppm Maleinsäureanhydrid
< 1 Gew.ppm Phenothiazin
0,1 Gew.-% Wasser.

15 D.h., der Verfahrensweg heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen oder Propan zu einem Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemisch, fraktionierte Kondensation dieses Produktgasgemisches unter Entnahme einer 0,2 bis 10 Gew.-% an Wasser (bezogen auf 20 enthaltene Acrylsäure) enthaltenden Rohacrylsäure, einstufige Suspensionskristallisation der Rohacrylsäure zu einer 20 bis 40 % ihres Gewichtes an Acrylsäurekristallen enthaltenden Kristall-suspension und anschließende erfindungsgemäße Waschung der Kristallsuspension in einer Waschkolonne mit erzwungenem Kri-25 stallbetttransport ermöglicht bei minimalem apprativem Aufwand regelmäßig die Herstellung einer Acrylsäurequalität, die $\geq 99,5$ % ihres Gewichtes an Acrylsäure enthält.

30 Als Kälteträger für alle in dieser Schrift angesprochenen indi-rekten Kühlungen eignen sich Gemische aus Ethylenglykol und Was-35 ser bzw. aus Methanol und Wasser.

Als erfindungsgemäß geeignete Waschkolonnen kommen für die be-schriebene Integration, wie bereits gesagt, insbesondere zwei Ty-35 pen in Betracht:

- A) Waschkolonnen mit hydraulischem Transport des Kristallbettes.
- B) Waschkolonnen mit mechanischem Transport des Kristallbettes.

40 Der Kristallvolumenanteil im Kristallbett erreicht in beiden Waschkolonntypen meist Werte $> 0,6$. Im Regelfall werden Werte von 0,7 bis 0,75 erreicht. Im folgenden sollen einige dieser Waschkolonntypen vorgestellt werden.

45

A) Geeignete Waschkolonnen mit hydraulischem Transport des Kristallbettes

Die dieser Schrift beiliegende Figur 6 zeigt schematisch den Aufbau einer für die beschriebene Integration geeigneten hydraulischen Waschkolonne. Die aus dem Suspensionskristallisator abgezogene Suspension (1) von Acrylsäurekristallen in Mutterlauge wird mittels einer Pumpe (8) und/oder über hydrostatische Höhe unter überatmosphärischem Druck in die Waschkolonne (7) eingespeist. Im oberen Teil der Waschkolonne ist ein Fluidregister angeordnet, das zwei Funktionen erfüllt. Über Durchgangsöffnungen (24) vom oberen zum unteren Kolonnenteil wird die Suspension über den Querschnitt der Waschkolonne verteilt. Der zusammenhängende Innenraum des Fluidregisters (23) dient als Sammler für die abgeführt Flüssigkeiten (Mutterlauge und Waschflüssigkeit (2)). Unten sind am Fluidregister Drainagerohre (14) angebracht (sie weisen innerhalb der Konzentrierungszone einen konstanten Querschnitt auf; das ist aus Sicht der Suspensionszufuhr die Zone bis zum ersten Filter), die mit dem Innenraum (23) verbunden sind. Die Drainagerohre sind in einer definierten Höhe mit wenigstens je einem herkömmlichen Filter (15) versehen, durch das die Mutterlauge (4) aus der Waschkolonne abgeführt wird (dabei kann die Mutterlauge unter Normaldruck, Überdruck oder unter reduziertem Druck stehen). Es bildet sich ein kompaktes Kristallbett (5) aus. Das Kristallbett wird durch die aus dem hydraulischen Strömungsdruckverlust der Mutterlauge resultierende Kraft an den Filtern vorbei in die Waschzone unterhalb der Filter transportiert. Die Rückführung eines Teils der Mutterlauge in die Kolonne mittels der Steuerstrompumpe (13) ermöglicht die Regelung dieser Transportkraft. Schwankungen des Kristallgehalts in der zugeführten Suspension oder Änderungen der Kristallgrößenverteilung, die wesentlich den Strömungsdruckverlust beeinflusst, können dadurch kompensiert werden. Erkennbar sind solche Schwankungen durch die Lageänderung der Filtrationsfront (17), die mit optischen Positionsdetektoren (18) bestimmt werden kann.

Am unteren Ende der Waschkolonne werden die Kristalle mittels eines Rotormessers (16) vom Kristallbett abgetragen und in Reinproduktschmelze, die mit p-Methoxyphenol (MEHQ) überinhibiert sein kann, resuspendiert. Diese Suspension wird in einem Schmelzkreislauf (12) über einen Wärmeträger (9) geführt, über den auf indirektem Weg die zum Schmelzen der Kristalle erforderliche Wärme eingetragen wird. Etwa 70 bis 80 Gew.-%, in günstigen Fällen (z.B. bei ausgeprägter Rekristallisation) sogar > 80 bis 100 Gew.-% der geschmolzenen Kristalle werden als Reinprodukt (3) aus dem Schmelzkreislauf abgeführt. Die Einstellung der entnommenen Menge an Reinprodukt erfolgt über das Produktregelventil (10).

Der verbleibende Teil der Produktschmelze strömt als Waschmittel (6) entgegen der Transportrichtung des Kristallbettes zu den Filtern (15), wodurch in der Waschzone eine Gegenstromwäsche der Kristalle erfolgt. Die Reinigung der Kristalle beruht im wesentlichen auf der Verdrängung und Verdünnung der Mutterlauge in den Zwickeln des Kristallbettes durch Waschflüssigkeit. Der Verdünnungseffekt beruht hierbei auf Vermischung in den durchströmten Zwickeln zwischen den Kristallen und Diffusion in den nicht durchströmten Kontaktstellen, bzw. der oberflächennahen Stromsgrenzschicht der Kristalle.

Bei stationärem Betrieb stellt sich in einer definierten Höhe in der Waschzone die sogenannte Waschfront (19) ein. Auf der Höhe der Waschfront findet der Konzentrationsübergang von Mutterlau- genkonzentration (oberhalb der Waschfront) und Reinschmelzekon- zentration (unterhalb der Waschfront) statt. Die Waschfront (19) muß zur Erzielung einer adäquaten Reinigungswirkung in einer Mindesthöhe oberhalb des Rotormessers (16) positioniert sein. Die Position (19) stellt sich als dynamisches Gleichgewicht aus 20 transportiertem Kristallmassenstrom (5) und entgegengeführtem Waschmittelstrom (6) ein. Die Waschmittelmenge resultiert aus der abgeföhrten Menge an Reinprodukt.

Bei bereits vergleichsweise guter Reinheit der Rohacrylsäure 25 liegt die Kristallisationstemperatur im Suspensionskristallisator lediglich 3 bis 4°K unterhalb des Reinprodukt-Schmelzpunktes. Im Bereich der Waschfront kommt es daher beim Temperaturausgleich der kalten Kristalle mit der Waschflüssigkeit nur in geringem Umfang zur Rekristallisation der Waschflüssigkeit. Dies begrenzt 30 die Wiedergewinnung an Waschsenschmelze durch Rekristallisation ebenso wie die Minderung der Porosität des Kristallbettes unterhalb der Waschfront durch Rekristallisation. Eine solche geringe Kristallbettporosität würde den Waschmittelaufwand ebenso verringern wie eine Wiedergewinnung durch Rekristallisation.

35 Bei guter Reinheit der Rohacrylsäure ist es ferner zweckmäßig, bereits in den Schmelzkreis (12) der Waschkolonne den Lagerstabilisator Methoxyphenol (MEHQ) einzuspeisen. Dazu wird das MEHQ in Reinprodukt gelöst mit einer Dosierpumpe (22) in den relativ warmen Schmelzkreis zur Stabilisierung desselben gegeben. Mit der abgeföhrten Mischung aus Mutterlauge und Waschsenschmelze (2) gelangt MEHQ in die zur fraktionierten Kondensation verwendete Kolonne (Fig. 5, Ziffer 3) und stabilisiert diese.

Zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs der hydraulischen Waschkolonne im Sinne einer definierten Raum-Zeit-Ausbeute und einer konstant guten Reinigungswirkung ist die Kompensation äußerer Störgrößen wie

5

- Schwankungen der Suspensionsmenge,
- Änderung des Kristallgehalts in der Suspension,
- 10 - Variation der Kristallgrößenverteilung und
- Konzentrationsschwankungen im Feed und/oder der Mutterlauge durch die Regelung

15

- a) der Filtrationsfront (Fig. 6, Ziffer 17),
- b) der spezifischen Waschmittelmenge (Fig. 6, Ziffer 6) und
- 20 c) der Schmelzwärme (Fig. 6, Ziffer 12)

zweckmäßig.

25 a) Regelung der Filtrationsfront (die verwendeten Adressen beziehen sich auf die dieser Schrift beiliegenden Figur 7)

Eine konstante Position der Filtrationsfront gewährleistet zu jedem Zeitpunkt die Einhaltung der äußeren Massenbilanz der Waschkolonne. Ihre Position wird bevorzugt mit vier optischen Remissionsensoren (18), die in definierten Höhen in der Kolonnenwand angebracht sind, ermittelt. Als weitere denkbare Detektionsmethoden kommen die Lageerkennung mittels einer Zeilenkamera durch ein entsprechendes Fenster in der Kolonnenwand oder radiometrische Remissionsverfahren in Betracht. Die Remissionsverfahren beruhen darauf, daß die Intensität der reflektierten Strahlung von der Lage der Bettkante abhängt. Die Zeilenkamera zeigt in einer vertikalen Zeile die komplette Konzentrations- und Waschzone. Die Filtrationsfront zeigt sich durch eine Intensitätsänderung im Zeilensignal. Geregelt (30) wird die rückgeföhrte Mutterlaugengröße, die mit der Steuerstrompumpe (13) z.B. durch Drehzahländerung variiert werden kann. Steigt das Kristallbett an, wird die Steuerstrommenge erhöht (dadurch erhöht sich der Druckverlust), bei absinkendem Bett wird sie reduziert. Die Änderung der Steuerstrommenge wird dabei bevorzugt nicht abrupt sondern stetig, z.B. linear über die Zeit, durchgeführt.

b) Regelung der spezifischen Waschmittelmenge (der Waschfront)

Die spezifische Waschmittelmenge ist die auf den die Waschkolonne effektiv verlassenden Reinproduktstrom bezogene, zur Erzielung einer definierten Trennwirkung aufzuwendende, Waschmittelmenge. 5 Die nachfolgenden Adressen beziehen sich auf die dieser Schrift beiliegenden Figuren 7 bis 9.

Regelkonzept 1:

10 Einstellung der Waschfront (19) unterhalb des Filters (15)

Die Waschfront (19) wird durch Regelung (Ziffer 29 in Fig. 7 bzw. Ziffer 31 in Fig. 8) der Waschmittelmenge über das Produktventil (10) auf eine definierte Position zwischen Filter (15) und Rotor-15 messer eingestellt. Bei dieser Vorgehensweise wird die Trennaufgabe mit minimalem Waschmittelaufwand erfüllt.

Die Detektion der Waschfront kann z.B. mit vier oder mehr optischen Remissionssensoren (Fig. 7, Ziffer 20) oder bevorzugt mit 20 vier oder mehr im Kristallbett angeordneten Temperaturfühlern (Fig. 8, Ziffer 25) erfolgen.

Regelkonzept 2:

Aussenbilanzierung der spezifischen Waschmittelmenge

25

Die spezifische Waschmittelmenge wird in einem definierten, empirisch zu ermittelnden, Verhältnis zur zugeführten Kristallisat- menge eingestellt. Das Verhältnis muß dabei so groß gewählt sein, daß garantiert eine Waschfront aufgebaut wird. Dies gelingt durch 30 Einstellung eines Waschmittelüberschusses (bezogen auf Regelkon- zept 1). Die Waschfront (19) stellt sich dabei am Filter (im Be- reich von Filterunterkante bis Filtermitte) ein (siehe Fig. 9, auf die sich auch die nachfolgenden Adressen beziehen). Die Rege- lungen der Mengenverhältnisse (34) basiert auf der Messung des Sus- 35 pensionsmassenstroms (33), des Kristallgehalts in der Suspension (32) und der abgeföhrten Menge an Roh-Acrylsäure. Eingestellt wird die Waschmittelmenge indirekt über die abgeföhrte Menge an Reinproduktacrylsäure (33) = Kristallmenge - Waschmittelmenge. Zur Einhaltung und Kontrolle der Reinigungswirkung kann z.B. eine 40 Qualität (27) der Reinproduktacrylsäure verfolgt werden. Die Mes- sung kann dazu mittels eines optischen Extinktionssensors im Spektralbereich 450 nm unmittelbar in der Produktleitung oder im Bypass erfolgen (sie detektiert eine vermutlich auf noch enthal- tenes Phenothiazin zurückgehende Färbung). Die Qualitätsmessung 45 erfolgt in der Schmelzkreisleitung und kann dadurch auch für das Anfahren der Waschkolonne genutzt werden. Das Regelkonzept 2 ist

einfacher zu praktizieren, weist aber im Vergleich zu Regelkonzept 1 einen erhöhten Waschmittelbedarf auf.

5 c) Regelung der Schmelzwärme (die Adressen beziehen sich auf die Figuren 7 bis 9)

Die Eintragung der richtigen Wärmemenge in den Schmelzkreislauf zum Schmelzen der Kristalle wird durch Regelung der Temperatur der Reinproduktacrylsäure (28) nach dem Wärmeübertrager (9) 10 sorgen. Die Temperatur im Schmelzkreis kann dabei ca. 1 bis 5°K über dem Schmelzpunkt der Reinproduktacrylsäure liegen.

Das Rotormesser (26) wird zweckmäßig mit einer festen Drehzahl (20 bis 60 Umdrehungen pro Minute) betrieben.

15 Nähere Ausführungen zur Regelung der Filtrationsfront mit einer Zeilenkamera sowie zur Außenbilanzregelung der spezifischen Waschmittelmenge in einer hydraulischen Waschkolonnen finden sich in DE-A 10 036 880 sowie in DE-A 10 036 881.

20 Die sonstigen beim Betrieb einer defintionsgemäßen hydraulischen Waschkolonnen in Betracht zu ziehenden Front- und Schmelzwärmeregelungen sind z.B. in Trans I Chem E, Vol. 72, Part A, September 1994 sowie in den Dissertationen "Hydraulic Wash Columns, Solid-
25 Liquid Separation in Melt Crystallization", Proefschrift von Lianne van Oord-Knol, Technische Universiteit Delft, 13.06.2000 (ISBN 90-805709-1-5) bzw. "Fractional Suspension Crystallization of Organic Compounds", Proefschrift von Pieter Johannes Jansens, Technische Universiteit Delft, 05.04.1994 (ISBN 90-370-0097-5)
30 ausführlich beschrieben.

Anfahrprozedur der hydraulischen Waschkolonne (die Adressen beziehen sich auf Figur 6)

35 Die aus dem Kristallisator kommende Suspension (1) wird mittels einer Pumpe (8) oder durch hydrostatischen Druck unter atmosphärischem Überdruck in die Waschkolonne (7) eingespeist. In der Waschkolonne sind ein oder mehrere Drainagerohre (14) angeordnet, die in einer definierten Höhe mit wenigstens je einem Filter (15)
40 versehen sind, durch das die Mutterlauge (4) aus der Waschkolonne abgeführt wird. Beim Anfahren der Waschkolonne wird zunächst nur Mutterlauge abgeführt und die in der Waschkolonne verbleibenden Kristalle bilden ein Festbett aus, dessen Porosität ca. 30 bis 40 Vol.-% beträgt. Die Poren zwischen den Kristallen sind vollständig mit Mutterlauge ausgefüllt. Ist eine definierte Bettfläche (17)
45 erreicht, wird das am unteren Ende der Waschkolonne angeordnete Rotormesser (16) eingeschaltet, dessen Aufgabe die gleichmäßige

Abnahme des Kristallbetts an seinem unter Ende ist. Die abgeschabten Kristalle gelangen unterhalb des Rotormessers in einen Schmelzkreislauf (12), in dem eine Kreislaufpumpe (11) und ein Wärmeübertrager (9) angeordnet sind. Über den Wärmeüberträger (9) wird die zum Aufschmelzen der Kristalle erforderliche Wärme zugeführt. Um das für den Aufschmelzvorgang erforderliche treibende Temperaturgefälle zu gewährleisten, wird die Produkttemperatur am Austritt des Wärmeüberträgers (9) auf ca. 1 bis 5°K über den Schmelzpunkt des Reinproduktes eingeregelt. Die Schmelze stellt zunächst eine Mischung aus geschmolzenen Kristallen und Mutterlauge dar, mit einem Mischungsverhältnis entsprechend der Porosität des Kristallbetts. Das Produktregelventil (10) bleibt zunächst geschlossen und da stetig Suspension zugespeist wird, strömt die spezifisch leichtere Schmelze (6) zwangsweise entgegen dem nach unten bewegten Kristallbett Richtung Filter. Hierdurch findet eine Waschung der Kristalle statt.

Die in den Poren des Kristallbettes transportierte unreine Mutterlauge wird im Gegenstrom von der reineren Schmelze ausgewaschen und die Waschflüssigkeit (6) entweicht durch das Filter (15). Hierdurch steigert sich nun stetig die Reinheit des Kristallbettes in der Waschzone, dem Bereich zwischen dem Rotormesser (16) und dem Filter (15). Ist die Produktreinheit (Messung vgl. Fig. 7, Ziffer 27) auf ihrem höchsten Niveau angelangt, wird das Produktregelventil soweit geöffnet, dass ca. 70 bis 80 Gew.-%, in günstigen Fällen > 80 bis 100 Gew.-%, der Schmelze die Waschkolonne als Reinprodukt verlassen und nur noch der verbleibende Teil (häufig ca. 20 bis 30 Gew.-%) wie beschrieben als Waschmittel (6) eingesetzt wird und zum Filter hin fließt. Die Waschkolonne befindet sich nun in einem stationären Betriebszustand.

Ausführung der Drainagerohre (siehe beiliegende Figuren 10 und 11)

Die Drainagerohre dienen der Abführung der Mutterlauge und der Waschflüssigkeit aus dem Kristallbett. Alle Drainagerohre in der hydraulischen Waschkolonne sind üblicherweise in gleicher Weise ausgeführt. Sie sind zweckmäßig aus mehreren Bauelementen zusammengesetzt, die folgende Funktionen erfüllen:

- Flüssigkeitstransport
- Filtrieren
- Wärmeisolation

- Wärmeleitung
- Verdrängung

5 Das Drainagerohr besteht in einer einfachen Version (Figur 10) aus dem Ablaufrohr (36), das die am Filter (37) aus dem Kristallbett aufgenommene Mutterlauge und Waschflüssigkeit zum Fluidregister (siehe Ziffer 23 in Figur 6) abführt und dem Verdränger (38), der dazu dient, die Querschnittsstruktur des Kristallbetts
10 nach dem Filter (37) aufrecht zu erhalten. Die Waschfront befindet sich im stationären Betrieb auf einer Höhe unterhalb des Filters (37) im Bereich des Verdrängers (38). Um eine Abkühlung des Verdrängers (38) unterhalb der Waschfront, durch Wärmeleitung vom warmen Bereich unterhalb der Waschfront in den kalten Bereich
15 oberhalb der Waschfront, zu unterdrücken, ist dieser vorzugsweise aus einem wärmeisolierenden Material wie z.B. Teflon ausgeführt. Dadurch wird verhindert, daß der Verdränger (38) auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Waschmittels (= Reinprodukt) abkühlen und das Waschmittel unterhalb der Wasch-
20 front am Verdränger (38) kristallisieren kann.

Grundsätzlich können die Filterelemente der Drainagerohre wie in Fig. 10 und 11 dargestellt (37, 39, 41) als Spaltsiebfilter oder als Lochsiebfilter (siehe Figur 11, Ziffer 43) ausgeführt sein.

25 Bilden die Kristalle im Kristallbett eine für die Waschflüssigkeit schwer zugängliche Zwickelstruktur, kann es vorteilhaft sein, den Verdränger wie in Fig. 12, Ziffer 44 dargestellt, nach unten konisch erweitert zu gestalten. Durch diese Querschnittsänderung entlang des Weges des Kristallbetts, erfährt dieses eine zunehmende Scherspannung, durch die es zu einer Relativbewegung der Kristalle und damit einer Freilegung der Kristallzwickel für die Waschflüssigkeit kommt. Ansonsten weisen die Drainagerohre in der Regel einen konstanten Querschnitt auf.

35 Die Filterlänge beträgt im Normalfall das 1- bis 3-fache des Drainagerohrdurchmessers. Die Konzentrierungszone des Drainagerohres hat häufig eine Länge von 20 bis 50 cm. Die Länge der Waschzone liegt in der Regel beim 3- bis 10-fachen des Abstandes
40 des Drainagerohres zur Einhüllenden der Waschkolonne.

Im übrigen besitzen die Adressen in den dieser Schrift beiliegenden Figuren 5 bis 9 die nachfolgende Bedeutung:

Fig. 5:

1 = Oxidationsstufe 1
5 2 = Oxidationsstufe 2
3 = Kondensationskolonne
4 = Suspensionskristallisator
10 5 = hydraulische Waschkolonne
6 = Aufschmelzwärmeüberträger
15 7 = Vorkühler Rohacrylsäure bzw. Vorwärmer rückgeführte Mutterlauge
8 = Propenzufuhr
20 9 = Luftzufuhr 1
10 = Luftzufuhr 2
11 = an Acrylsäure armes Kreisgas
25 12 = an Acrylsäure reiches Kreisgas
13 = Abgas
30 14 = Schwiersiederauslass
15 = Seitenabzug Rohacrylsäure
16 = vorgekühlte Rohacrylsäure zur Suspensionskristallisation
35 17 = Kristallsuspension zur hydraulischen Waschkolonne
18 = Mutterlaugeauslaß
40 19 = Schmelzkreislauf Reinproduktacrylsäure der hydraulischen Waschkolonne
20 = Reinproduktacrylsäure-Entnahme
45

28

21 = vorgewärmte Rückfuhr-Mutterlauge

Fig. 6:

5

1 = Zufuhr der Kristallisatsuspension

2 = Mutterlaugeentnahme

10 3 = Reinproduktacrylsäure

4 = interner Mutterlaugestrom

5 = bewegtes Kristallbett

15

6 = Waschschmelze

7 = Waschkolonne

20 8 = Suspensionspumpe

9 = Wärmeübertrager zum Schmelzen der Kristalle

10 = Regelventil zur Einstellung des Mengenverhältnisses
25 Waschschmelze/Reinproduktacrylsäure-Entnahme

11 = Umlaufpumpe des Schmelzkreislaufs

12 = Schmelzkreislauf

30

13 = Steuerstrompumpe

14 = Drainagerohr für Mutterlauge und Waschflüssigkeit

35 15 = Filter

16 = Rotormesser zur Resuspendierung der gewaschenen Kristalle

17 = Filtrationsfront (Obergrenze Kristallbett)

40

18 = Detektion der Filtrationsfront (4 optische Remissions-sensoren)

45

19 = Waschfront (Konzentrationsübergang reine-unreine Flüssigphase)

29

20 = Detektion der Waschfront (4 optische Remmissionssensoren)

21 = Inhibitorlösung (MEHQ in Reinproduktacrylsäure)

5 22 = Dosierpumpe für die Inhibitorlösung

23 = Fluidregister: Sammelboden für Mutterlauge und Waschflüssigkeit

10 24 = Fluidregister: Verteilerboden für die Kristallisat-suspension

25 = Detektion der Waschfront (4 Temperaturfühler)

15
Fig. 7 und 8:
Wie bei Fig. 6, sowie zusätzlich:

20
26 = Drehzahl Rotormesser (10 bis 60 Upm)

27 = Qualitätskontrolle der Reinproduktacrylsäure (optische Extinktionsmessung bei 450 nm)

25
28 = Temperaturregelung im Schmelzkreislauf (14 bis 25°C)

29 = 4-Punkt Positionsregelung der Waschfront (optische Positionsdetektion)

30
30 = 4-Punkt Positionsregelung der Filtrationsfront (optische Positionsdetektion)

31 = 4-Punkt Positionsregelung der Waschfront (thermische Positionsdetektion)

35
Fig. 9:
Wie bei Fig. 7 und 9, sowie zusätzlich:

40
32 = Messung der Kristallisatsuspensionsdichte (Kristallisat-anteil der Suspension)

33 = Messung des Suspensionsmassenstroms

45
34 = Verhältnisregelung (Masse Waschmittel = Faktor x Masse Kristallisatentnahme)

30

35 = Regelung des Waschmittelmassenstroms; Sollwert von 34

Fig. 10 bis 12:

5

36 = Ablaufrohr

37 = Filter für Mutterlauge und Waschmittel; hier als Spaltfilter ausgeführt

10

38 = Verdränger aus wärmeisolierendem Material (z.B. Teflon); hier zylindrisch ausgeführt

15

43 = Filter mit Lochgeometrie ausgeführt

15

44 = Verdränger in konischer Ausführung

Mit Vorteil wird die beschriebene hydraulische Waschkolonne in
20 Anwendung pulsierender Flüssigkeitsströme betrieben. Das sind
Ströme, deren Betrag der Fließgeschwindigkeit, aber nicht die
Fließrichtung, periodisch über die Zeit variiert. Die Fließ-
richtung wird zu keinem Zeitpunkt umgekehrt. Sie sind in ein-
facher Weise z.B. dadurch zu realisieren, daß man entweder den
25 Betrag der Fließgeschwindigkeit des Stroms der der Waschkolonne
zugeführten Waschschnmelze oder den Betrag der Fließgeschwindig-
keit des Stroms der der Waschkolonne entnommenen Mutterlauge über
die Zeit periodisch variiert. Auch kann der Betrag der Fließ-
geschwindigkeit des Stroms der der Waschkolonne zugeführten
30 Suspension periodisch über die Zeit variiert werden.

B) Geeignete Waschkolonnen mit mechanischem Transport des Kri-
stallbettes

35

Für die beschriebene Integration geeignete Waschkolonnen mit me-
chanischem Transport des Kristallbettes unterscheiden sich von
hydraulischen Waschkolonnen im wesentlichen dadurch, daß der
Transport des Kristallbettes durch eine mechanische Vorrichtung
40 (z.B. ein Schrägbattrotor oder ein oszillierender Kolben) be-
wirkt wird, weshalb sie keine Drainagerohre enthalten. Das kon-
ventionelle Filter zur Abtrennung der Mutterlauge befindet sich
normalerweise entweder in der mechanischen Fördereinrichtung
(z.B. im Fall des oszillierenden Kolben) oder hinter der mechani-
45 schen Fördereinrichtung (z.B. im Fall des Schrägbattrotors).
Schematische Darstellungen von für die beschriebene Integration

geeigneten mechanischen Waschkolonnen zeigen die dieser Patentlage als Anlage beiliegenden Fig. 3 und 4.

Als Material empfiehlt sich für die erfindungsgemäß einzusetzenden Waschkolonnen Edelstahl, insbesondere Edelstahl der Sorte 1.4571. Dies gilt auch für die Filter.

Die der Waschkolonne entnommene Reinschmelze wird in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Polymerisationsinhibitoren polymerisationsinhibiert. Bei besonders hoher Reinheit der in der Rohacrylsäuresuspension befindlichen Acrylsäurekristalle wird bereits zu deren Aufschmelzen in an sich bekannter Weise Polymerisationsinhibitor zugesetzt. Dies kann z.B. so erfolgen, daß der Monomethylether des Hydrochinons in Reinproduktschmelze (Acrylsäure) gelöst wird (z.B. in einem Gewichtsanteil von bis zu 1000 Gew.ppm oder mehr, bezogen auf die Lösung) und diese Lösung zum Aufschmelzen zugesetzt wird (vgl. z.B. EP-A 776875).

Der geringste Porositätsgrad innerhalb des Kristallbetts in der erfindungsgemäß zu verwendenden Waschsenschmelze-Waschkolonne beträgt im Normalfall $\leq 0,45$, häufig 0,15 bis 0,35.

Wird erfindungsgemäß eine hydraulische Waschsenschmelze-Waschkolonne eingesetzt (geeignet wäre, wie bereits gesagt, z.B. eine solche gemäß EP-A 398 437, EP-A 97405 bzw. US-A 4,735,781), liegt der hydraulische Druck in der Regel bei 0,1 bis 10 bar, häufig bei 1 bis 3 bar. Erfindungsgemäß können auch gepulste Waschkolonnen eingesetzt bzw. die Waschkolonne mit pulsierenden Strömen betrieben werden, wie es z.B. die EP-A 97405 beschreibt. Prinzipienskizzen einiger erfindungsgemäß geeigneter Waschsenschmelze-Waschkolonnen zeigen, wie bereits gesagt, die Figuren 2 bis 4 (Fig. 2 = hydraulischer Kristallbett-Transport, Fig. 3,4 = mechanischer Bett-Transport und Fig. 1 = gravitativer Bett-Transport).

Dabei haben die Ziffern dieser Figuren die nachfolgende Bedeutung:

- 1: Suspension
- 2: Restschmelze (Mutterlauge)
- 3: Produkt (geschmolzenes Reinkristallisat)
- 4: Unreine Restschmelze
- 5: Bewegtes Kristallbett
- 6: Waschflüssigkeit(schmelze)
- 7: Waschkolonne
- 8: Suspensionspumpe
- 9: Wärmeübertrager zum Schmelzen der Kristalle

- 10: Regelventil zum Einstellen des Mengenverhältnisses Waschflüssigkeit(schmelze)/Produkt
- 11: Umlaufpumpe des Schmelzkreislaufs
- 12: Schmelzkreislauf
- 5 13: Rührer
- 14: Filterrohr
- 15: Filter
- 16: Rotierendes Messer zur Resuspendierung der gewaschenen Kristalle
- 10 17: Oszillierender Kolben mit filtrierender Stirnfläche und Restschmelzeablauf
- 18: Schrägblattrotor für den Transport des Kristallbetts
- 19: Zylindrischer Verdränger

15 Beispiele:

Analog zu Beispiel 1 der DE-A 19909923 werden 150 kg/h einer Rohacrylsäure der nachfolgenden Zusammensetzung erzeugt:

20	Acrylsäure	98,5 Gew.-%
	Essigsäure	0,8 Gew.-%
	Propionsäure	500 Gew.-ppm
	Furfural	4800 Gew.-ppm
	Maleinsäureanhydrid	40 Gew.-ppm
25	Benzaldehyd	680 Gew.-ppm
	Wasser	1,5 Gew.-%
	Phenothiazin	200 Gew.-ppm

Die Rohacrylsäure wird einem Suspensionskristallisator zugeführt.

- 30 Der Suspensionskristallisator ist ein Kühlscheibenkristallisator (100 l Innenvolumen). Die Kristallisationswärme wird über die Kühlflächen des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Restschmelze beträgt 9,5°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Rohacrylsäuresuspension (Feststoffgehalt ca. 20 Gew.-%) 35 wird in voneinander unabhängigen Versuchen
 - a) in einer Schwerkraft-Waschsäure-Waschkolonne gewaschen;
 - 40 b) in einer hydraulischen Waschsäure-Waschkolonne gewaschen;
 - c) auf einer Zentrifuge (800-fache Erdbeschleunigung) bei einer Schleuderzeit von 30 sec diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle werden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschenem) Kristallat (im Massenverhältnis "1 Teil Waschmittel auf

5 Teile Kristallisat") 30 sec lang bei 800-facher Erdbe-schleunigung gewaschen.

5 Das Rücklaufverhältnis (Verhältnis von je Zeiteinheit entnommener Reinschmelzemenge zu je Zeiteinheit rückge-führter Waschschmelzmenge) und die Differenztemperatur der Waschkolonnen werden ca. identisch gewählt. Die Analyse der gewaschenen Kristalle ergibt für die Fälle a) bis c):

10

	c):	a) und b):
	Acrylsäure 99,6 Gew.-%	Acrylsäure 99,8
	Essigsäure 0,18 Gew.-%	Essigsäure 1350 Gew.ppm
	Propionsäure 203 Gew.-ppm	Propionsäure 170 Gew.-ppm
15	Furfural 405 Gew.-ppm	Furfural 14 Gew.ppm
	Maleinsäurean-hydrid 1,6 Gew.-ppm	Maleinsäure-anhydrid nicht mehr feststellbar
	Benzaldehyd 58 Gew.-ppm	Benzaldehyd nicht mehr feststellbar
	Wasser 2700 Gew.-ppm	Wasser 200 ppm
	Phenothiazin 10 Gew.-ppm	Phenothiazin nicht mehr detektierbar
20		Auf den Wegen a) und b) wird eine bessere Reinheit erhalten als auf dem Weg c); die Ergeb-nisse längs der Wege a) und b) sind im wesentlichen ununter-scheidbar. Insbesondere enthält die längs a) und b) zu gewin-nende kristalline Acrylsäure kaum noch Essigsäure.
25		

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung einer Rohacrylsäureschmelze, die,
5 bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze
enthaltetes Wasser nicht mit eingerechnet wird,
 ≥ 80 Gew.-% Acrylsäure
und als von Acrylsäure verschiedene Verunreinigungen
10 wenigstens
 ≥ 100 Gew.-ppm Essigsäure und
 ≥ 10 Gew.-ppm Propionsäure
enthält, bei dem man die Rohacrylsäureschmelze unter Einwir-
15 kung von Kälte in eine aus Acrylsäurekristallen und Rest-
schmelze bestehende Rohacrylsäuresuspension überführt, wobei
der Gewichtsanteil der Acrylsäurekristalle an von Acrylsäure
verschiedenen Verunreinigungen kleiner und der Gewichtsanteil
20 der Restschmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreini-
gungen größer ist als der Gewichtsanteil der Rohacrylsäure-
schmelze an von Acrylsäure verschiedenen Verunreinigungen,
von der Rohacrylsäuresuspension gegebenenfalls einen Teil der
Restschmelze mechanisch abtrennt und die Acrylsäurekristalle
25 der verbliebenen Rohacrylsäuresuspension in einer Waschkolonne
von verbliebener Restschmelze befreit, mit der Maßgabe daß
 - a) die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäure-
suspension im Beisein von 0,20 bis 10 Gew.-%, bezogen auf
30 das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen
Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt,
 - b) die Waschkolonne eine Waschkolonne mit erzwungenem
Transport der Acrylsäurekristalle ist und
 - 35 c) als Waschflüssigkeit die Schmelze von in der Waschkolonne
gereinigten Acrylsäurekristallen verwendet wird.- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
40 Rohacrylsäureschmelze, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der
Rohacrylsäureschmelze enthaltenes Wasser nicht mit eingerech-
net wird,

35

5 \geq 80 Gew.-% Acrylsäure,
 \geq 100 Gew.-ppm bis \leq 15 Gew-% Essigsäure,
 \geq 10 Gew.-ppm bis \leq 5 Gew-% Propionsäure,
 bis zu 5 Gew.-% niedermolekularen Aldehyde,
 bis zu 3 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und
 0 bis 5 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere

enthält.

10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohacrylsäureschmelze, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenes Wasser nicht mit eingerechnet wird,

15 \geq 90 Gew.-% Acrylsäure,
 \geq 100 Gew.-ppm bis \leq 5 Gew-% Essigsäure,
 \geq 10 Gew.-ppm bis \leq 2 Gew-% Propionsäure,
 bis zu 2 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,
 bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und
 0 bis 3 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)

20

enthält.

25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohacrylsäureschmelze, bezogen auf ihr Gewicht, in das in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenes Wasser nicht mit eingerechnet wird,

30 \geq 95 Gew.-% Acrylsäure,
 \geq 100 Gew.-ppm bis \leq 3 Gew-% Essigsäure,
 \geq 10 Gew.-ppm bis \leq 2 Gew-% Propionsäure
 bis zu 2 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde,
 bis zu 2 Gew.-% Polymerisationsinhibitoren und
 0 bis 2 Gew.-% Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte)

35

enthält.

40 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,40 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt.

45 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,60 bis 5 Gew.-%,

36

bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der Acrylsäurekristalle der Rohacrylsäuresuspension im Beisein von 0,60 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der Rohacrylsäureschmelze enthaltenen Menge an Acrylsäure, an Wasser erfolgt.

10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenztemperatur der Waschkolonne 2 bis 10°C beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine mechanische Waschkolonne verwendet wird.

15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine hydraulische Waschkolonne verwendet wird.

20

25

30

35

40

45

FIG.1

1/9

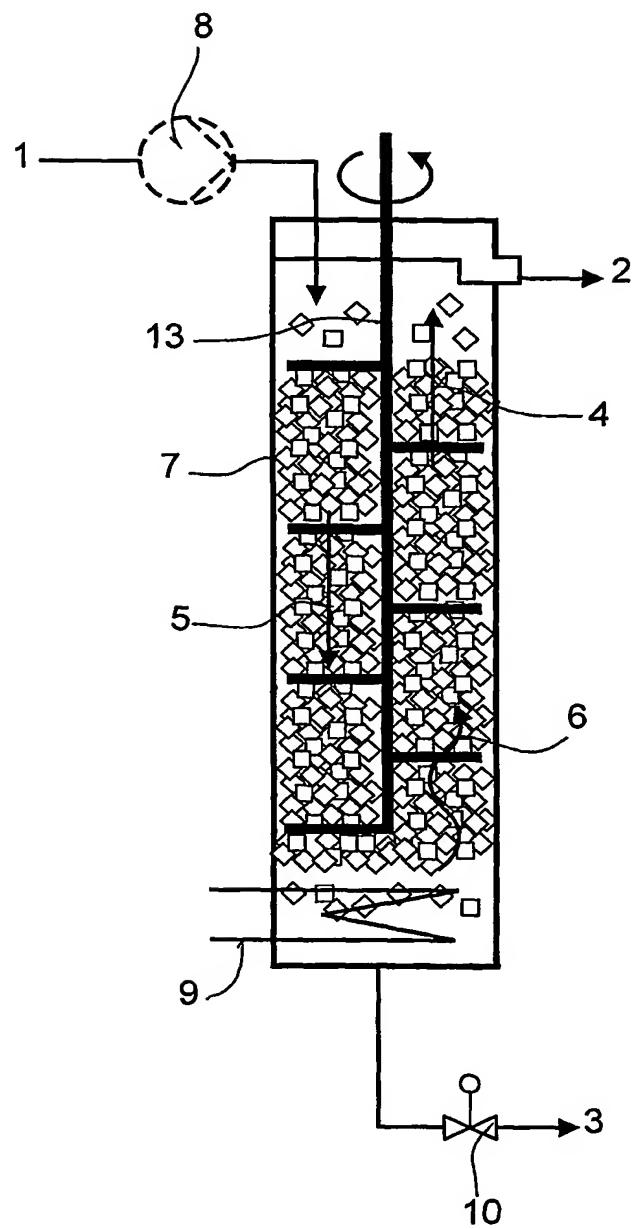


FIG.2

219

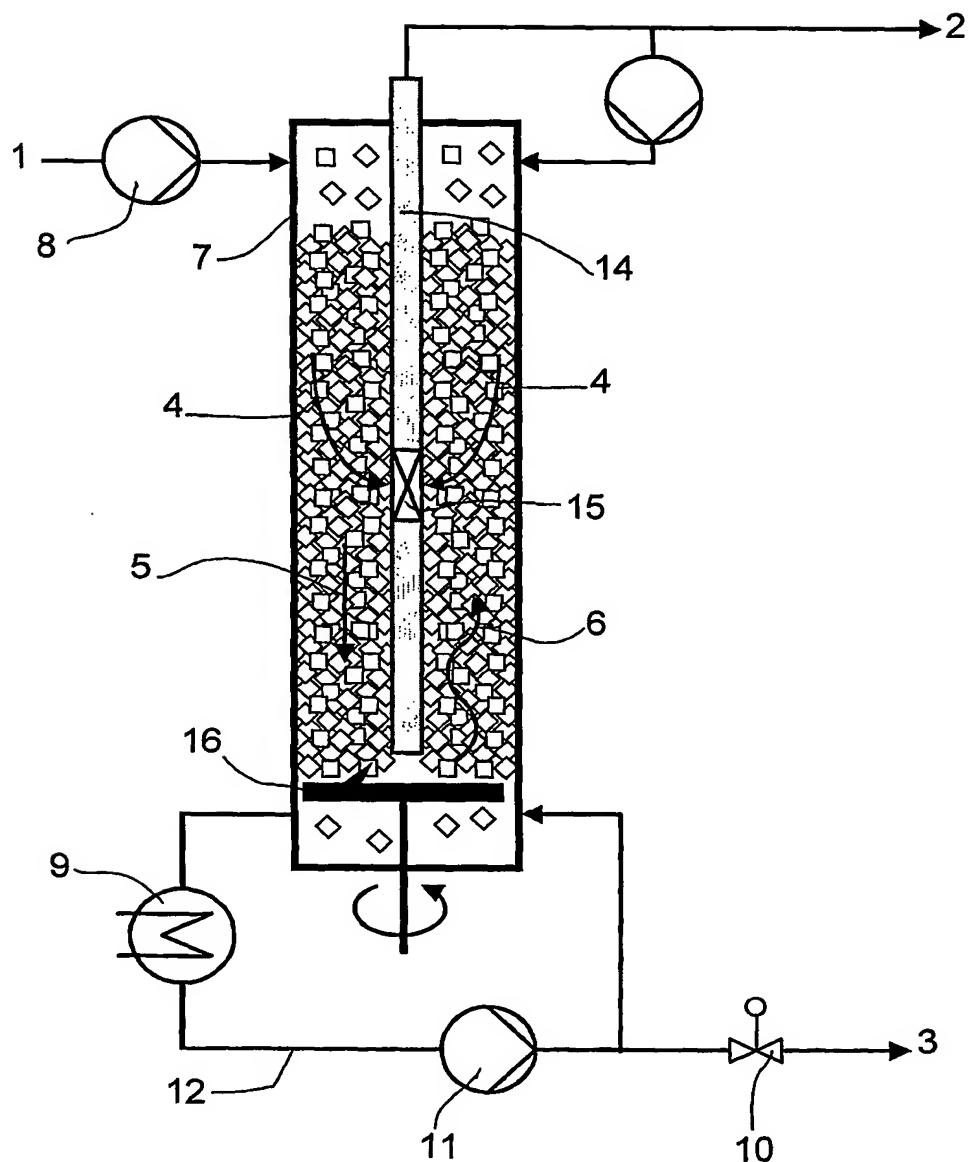


FIG.3

3/9

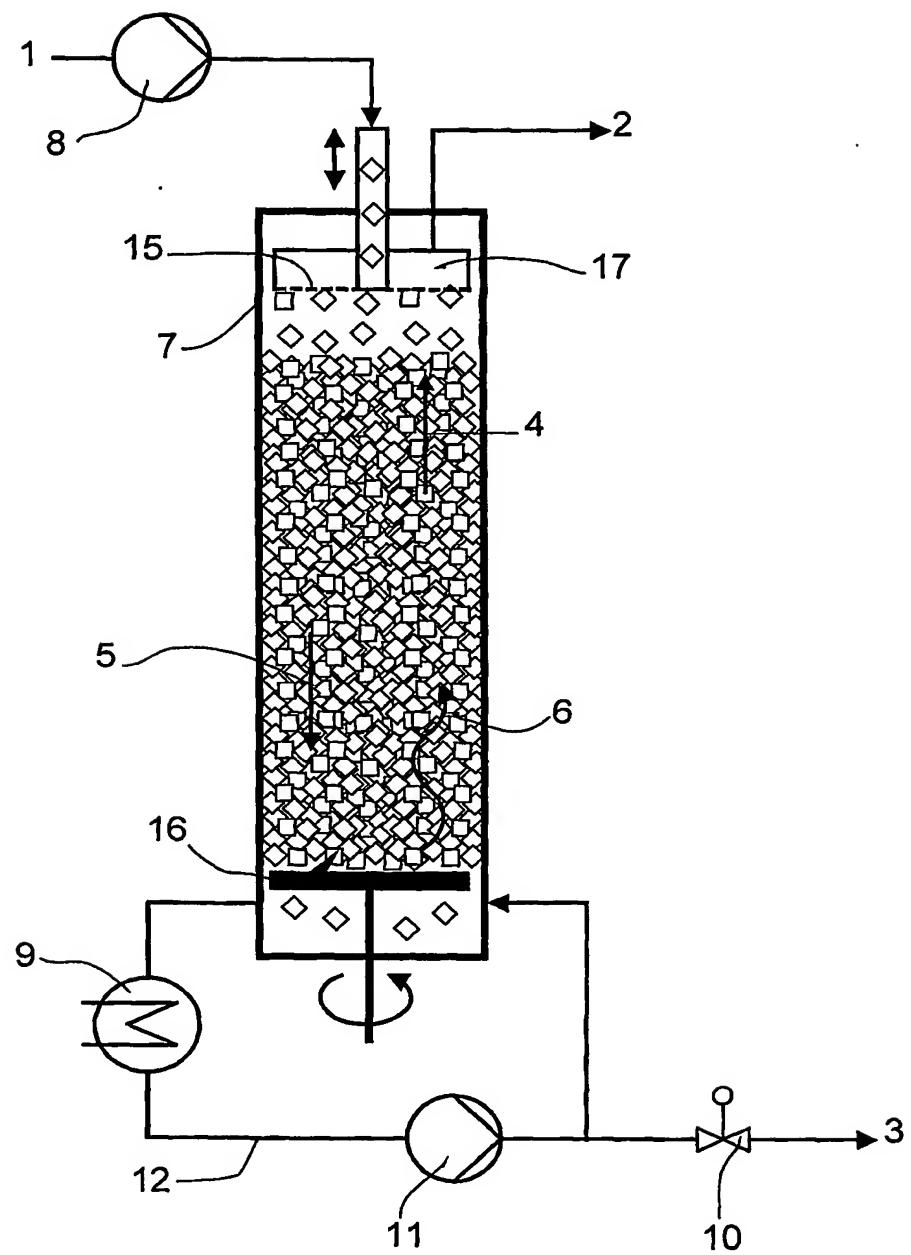


FIG.4

4 / 9

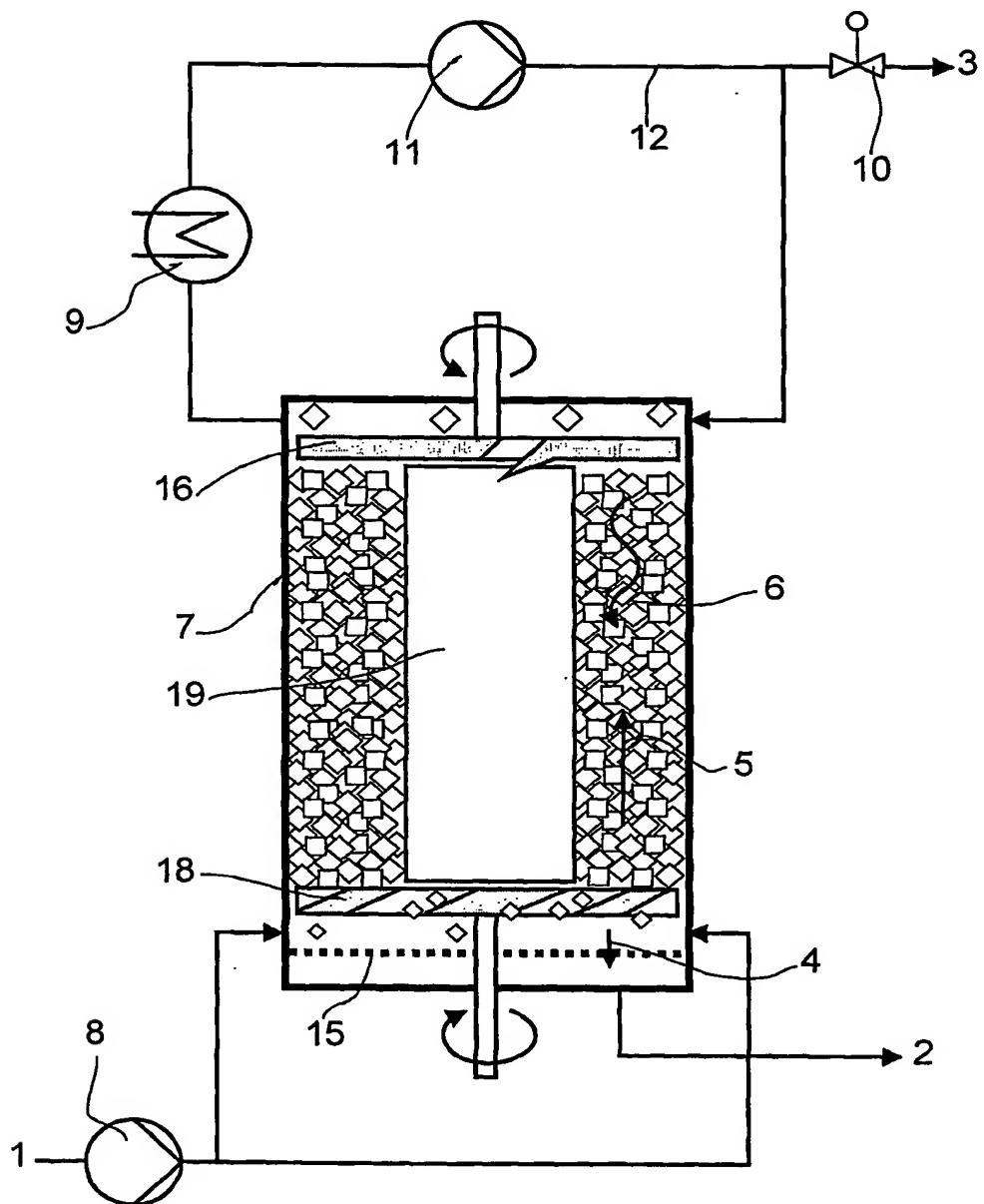


FIG.5

5/9

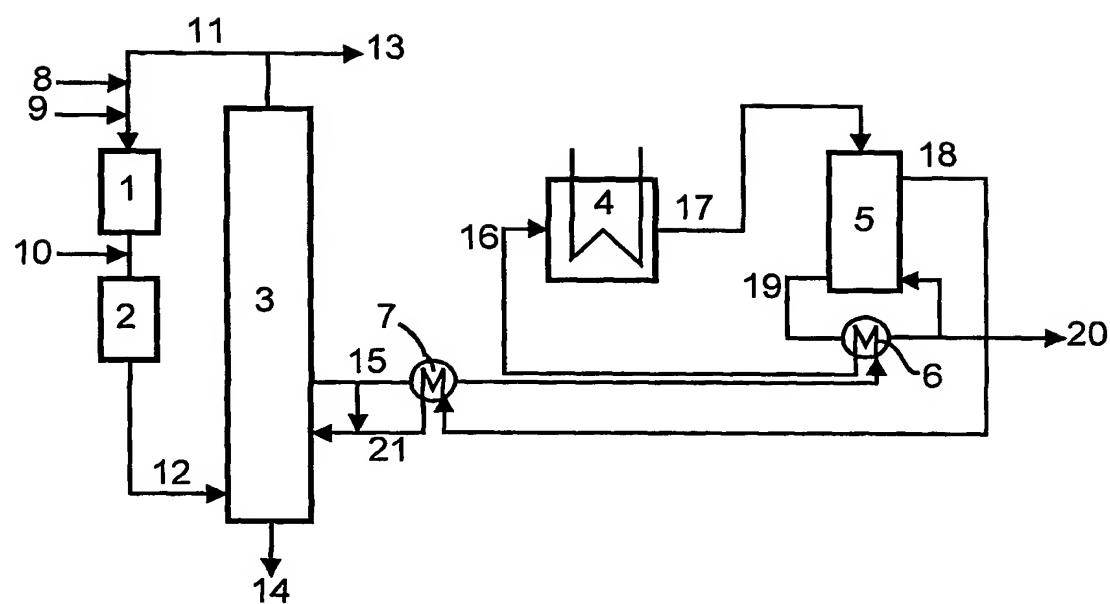


FIG.6

6/9

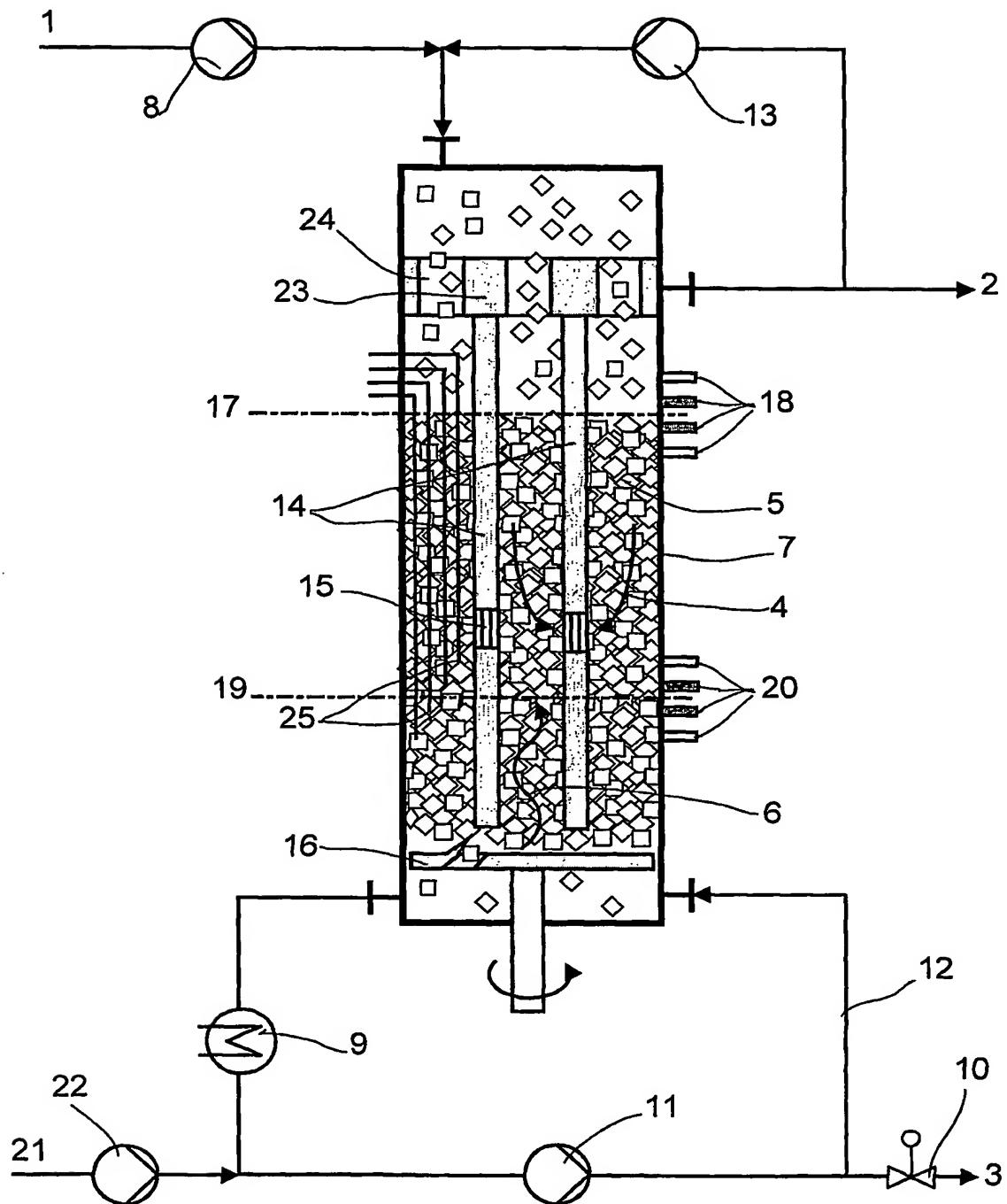


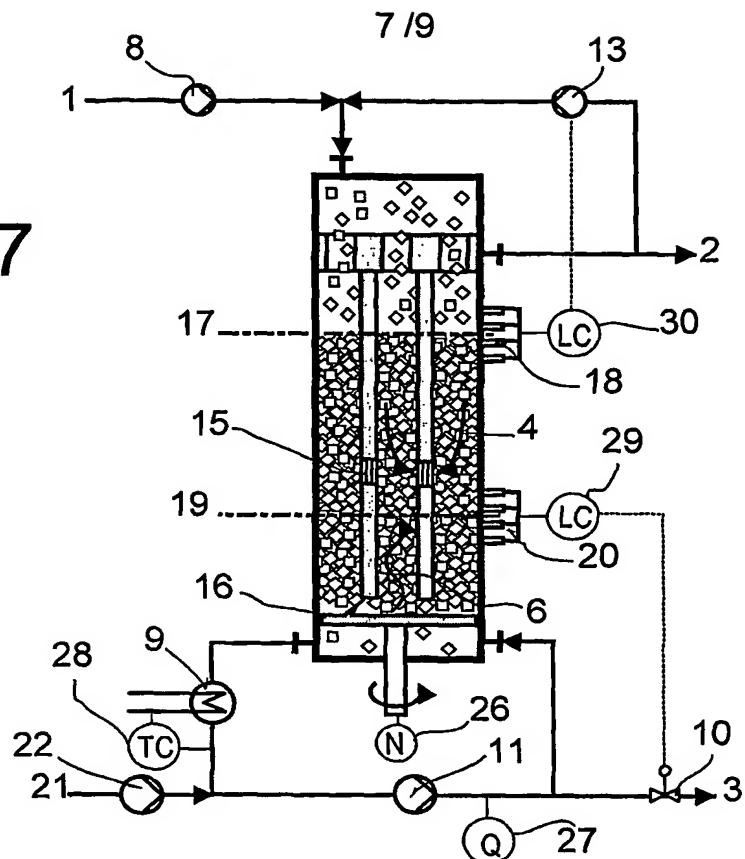
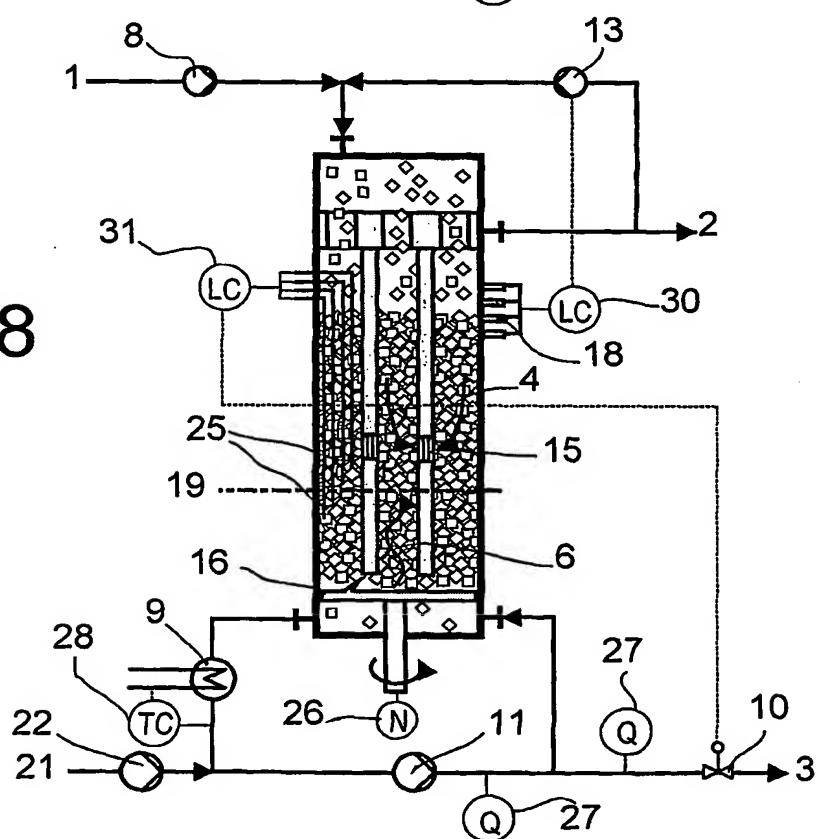
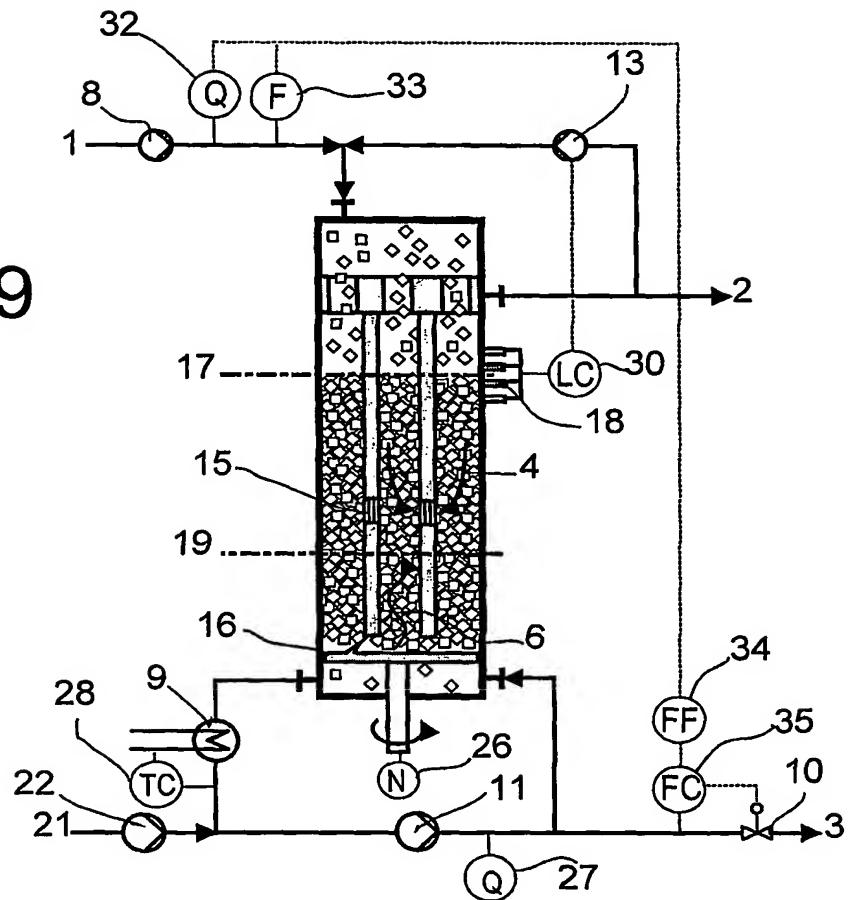
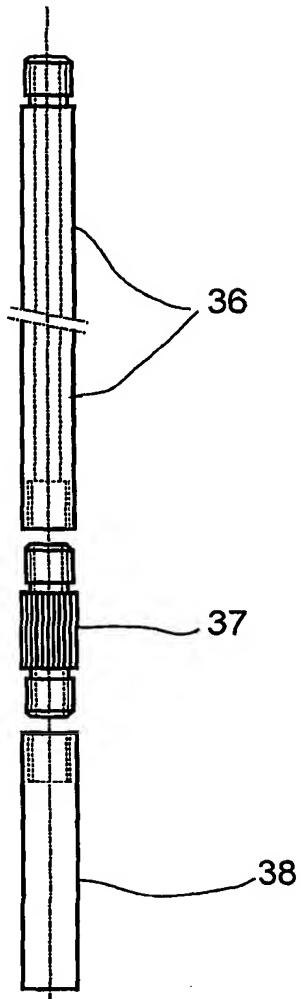
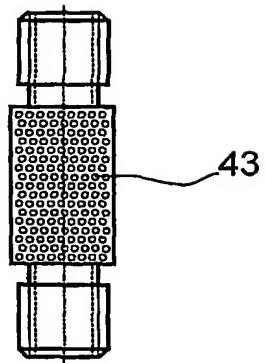
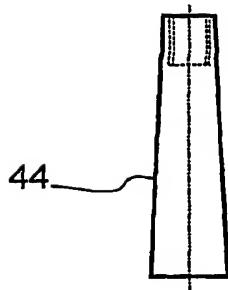
FIG.7**FIG.8**

FIG.9



9/9

FIG.10**FIG.11****FIG.12**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 01/03827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/43 C07C51/47 C07C57/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 199 24 533 A (BASF AG) 30 November 2000 (2000-11-30) cited in the application column 8, line 27-35, 46-62 ---	1-7, 9, 10
A	WO 98 25889 A (BAYER AG ;DROPE RUEDIGER (DE); GRENNER DIETER (DE); HETZEL HARTMUT) 18 June 1998 (1998-06-18) cited in the application abstract page 2, line 11 -page 3, line 24 ---	1
A	DE 198 33 049 A (BASF AG) 27 January 2000 (2000-01-27) cited in the application page 5, column 51 -page 6, column 13 ---	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

3 September 2001

Date of mailing of the International search report

13/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 01/03827

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19924533	A	30-11-2000	WO	0053560 A		14-09-2000
WO 9825889	A	18-06-1998	DE	19651216 C		20-08-1998
			AU	5655698 A		03-07-1998
			BR	9713571 A		14-03-2000
			EP	0944588 A		29-09-1999
			JP	2001505485 T		24-04-2001
			TW	380128 B		21-01-2000
DE 19833049	A	27-01-2000	BR	9912344 A		17-04-2001
			WO	0005188 A		03-02-2000
			EP	1098867 A		16-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern alle Aktenzeichen
PCT/EP 01/03827

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/43 C07C51/47 C07C57/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 199 24 533 A (BASF AG) 30. November 2000 (2000-11-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 8, Zeile 27-35, 46-62	1-7, 9, 10
A	WO 98 25889 A (BAYER AG ; DROPE RUEDIGER (DE); GRENNER DIETER (DE); HETZEL HARTMUT) 18. Juni 1998 (1998-06-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2, Zeile 11 -Seite 3, Zeile 24	1
A	DE 198 33 049 A (BASF AG) 27. Januar 2000 (2000-01-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Spalte 51 -Seite 6, Spalte 13	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetragen)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist!

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. September 2001

13/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/03827

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19924533 A	30-11-2000	WO	0053560 A	14-09-2000
WO 9825889 A	18-06-1998	DE	19651216 C	20-08-1998
		AU	5655698 A	03-07-1998
		BR	9713571 A	14-03-2000
		EP	0944588 A	29-09-1999
		JP	2001505485 T	24-04-2001
		TW	380128 B	21-01-2000
DE 19833049 A	27-01-2000	BR	9912344 A	17-04-2001
		WO	0005188 A	03-02-2000
		EP	1098867 A	16-05-2001